Oberlin Coll
MAY 27 1924


# Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

## Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

**Herausgeber:**

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.20, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

**Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den**

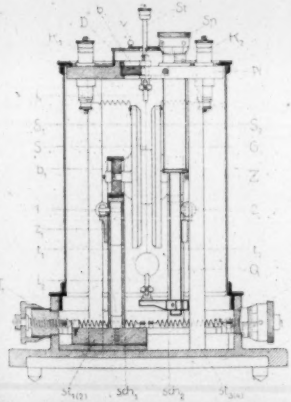
Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 7. Leipzig, 1. April 1924. No. 659. Printed in Germany. 25. Jahrgang.



**Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,**

**München.**



**Saiten-Elektrometer**

**nach Lutz-Edelmann (neue Form).**

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift; 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

**Spindler & Hoyer** G. m. b. H.
Göttingen 3.

Apparate für luftelektrische und radioaktive Messungen. — Erdbebenregistrierapparate. — Normalbatterien, Kondensatoren, Mikrowage. — Quarzfadenelektroskop nach Wiechert (siehe Abbildung).

**Carl Schleicher & Schüll**
**Düren, Rheinland**

Schutz-Marke
Skizzir- Profil-
Papier.

empfehlen

Millimeter-Zeichen- u. Pause-Papiere in Rollen, Bogen u. Blocks in unübertroffener Herstellung.
Koordinaten, Logarithmen-, Sinus- u. Windrosenpapiere.
Blätter für Registrierapparate aller Art.
**Allerbeste:** Zeichen-, Pause-, durchsichtige Entwurf-Papiere, Pauseleinwand.

*Muster auf Antrage kostenlos.*

**Einbanddecken** zur Physikalischen Zeitschrift 1923 sind vorrätig und können zum Preise von G.-M. 5.— durch jede Buchhandlung oder vom Verlag S. Hirzel in Leipzig, Königstr. 2 bezogen werden.

Neuste Konstruktion!

*Kugelepiskop. D.R.P. 250314.*

**Franz Schmidt & Haensch**
**Berlin S. 42,** Prinzessinnenstraße 16

**Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.**

**Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.**

Preislisten kostenlos.

# PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 7. 1. April 1924. 25. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 9 am 19. April 1924.


INHALT:


**Originalmitteilungen:**

O. Schärer. Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten. S. 145.

R. Seeliger u. M. Wendt, Bemerkung über die Anregung der Wasserstoffspektren durch Elektronenstoß. S. 160.

E. Kretschmann, Das Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeits- und Energieverteilungsgesetz in der Relativitätstheorie. S. 162.

W. Buchloh, Vakuumuntersuchungen. S. 166.

E. Fermi, Über die Existenz quasiergodischer Systeme. S. 166.

**Besprechungen:**

M. Möller, Kraftarten und Bewegungsformen. Die äußeren Bewegungen mit einführender Aufgabensammlung. S. 167.

M. Born, Die Relativitätstheorie Einsteins. S. 167.

A. Einstein, Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie. S. 167.

E. Study, Einleitung in die Theorie der Invarianten linearer Transformationen auf Grund der Vektorenrechnung. S. 167.

W. Birkemeier, Über den Bildungswert der Mathematik. S. 168.

E. Study, Die realistische Weltansicht und die Lehre vom Raume. Geometrie, Anschauung und Erfahrung. S. 168.

**Personalien.** S. 168.


## ORIGINALMITTEILUNGEN.

### Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten.


Von O. Schärer.


Im Folgenden handelt es sich darum, diejenige Theorie der starken Elektrolyte, wie sie in der Debyschen Fassung bereits für den osmotischen Druck[1]) und die elektrische Leitfähigkeit[2]) durchgeführt worden ist, auf ein chemisches Gleichgewicht zu übertragen. Als Beispiel hierfür ist die Löslichkeitsbeeinflussung gewählt worden, weil auf diesem Gebiete hinreichend zahlreiche und genaue Messungen vorliegen. Entsprechend den Voraussetzungen der Theorie, soweit sie bis jetzt entwickelt ist, erstreckt sich diese Arbeit nur auf den Fall, wo ausschließlich starke Elektrolyte am Gleichgewicht beteiligt sind und diese immer in genügender Verdünnung. In einem ersten Abschnitt wird eine Übersicht gegeben über die bisherige Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung. Im zweiten Abschnitt werden die Grundlagen der neuen Theorie, wie sie in den oben zitierten Arbeiten schon enthalten sind, kurz aufgeführt. Im dritten Abschnitt werden die Löslichkeitsformeln entwickelt für den Fall, daß ein zugleich als Bodenkörper vorhandenes Salz in seiner Löslichkeit durch ein oder mehrere in der Lösung anwesende Salze beeinflußt wird, und im vierten Abschnitt werden sie mit dem experimentellen Material verglichen. Einige kurz gehaltene Angaben über diesen Gegenstand wurden schon von Debye veröffentlicht[3]).

1) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.
2) Physik. Zeitschr. **24**, 305, 1923.
3) Chemisch Weekblad, **20**, 502, 1923.

§ 1. Zum erstenmal begründete Nernst[1]) eine Theorie des fraglichen Gebietes. Seine Resultate haben zwar bis heute viele Zusätze erfahren; sein Standpunkt ist aber unverändert beibehalten worden. Der besteht im wesentlichen darin, daß man das Massenwirkungsgesetz nimmt in der Form, wie es aus der Thermodynamik für ein System von ungeladenen Molekülen abgeleitet werden kann, und daß man dieses Gesetz auf den Fall, wo Ionen mitbeteiligt sind, überträgt. Die Anpassung an die experimentellen Ergebnisse wurde soweit möglich durch Annahme eines passend gewählten Dissoziationsgrades herbeigeführt. Es zeigte sich, daß die Beobachtungen sich in großen Zügen so beschreiben ließen, als nur wenig experimentelles Material vorlag. Immerhin war der hierzu benötigte Dissoziationsgrad nur näherungsweise derselbe, wie man ihn z. B. aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet hatte. Um ein bestimmtes Beispiel herauszugreifen, nehmen wir als Bodenkörpersalz $Ag_2So_4$ und als beeinflussendes Salz mit einem gemeinsamen Ion $AgBrO_3$. Bedeutet $\gamma$ die Konzentration des $Ag_2SO_4$ in Mol pro Liter, $\gamma'$ die Konzentration des $AgBrO_3$, ferner $\alpha$ und $\alpha'$ die zugehörigen Dissoziationsgrade und sind die in der Lösung vorkommenden Teilchensorten die folgenden

$$H_2O,\ Ag_2SO_4,\ Ag',\ SO_4'',\ AgBrO_3,\ BrO_3',$$

so sind deren Konzentrationen

$$1,\ (1-\alpha)\gamma,\ (2\alpha\gamma+\alpha'\gamma'),\ \alpha\gamma,\ (1-\alpha')\gamma,\ \alpha'\gamma'.$$

Für die in Betracht kommenden Umsetzungen erhält man die folgenden 3 Gleichungen für

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 372, 1889.

die 3 Unbekannten $\gamma$, $\alpha$, $\alpha'$, welche als Funktion der Konzentration $\gamma'$ des zugesetzten $AgBrO_3$ bestimmt werden sollen:

$$(1-\alpha)\gamma = K$$

für die Auflösung des undissoziierten $Ag_2SO_4$:

$$\frac{(2\alpha\gamma + \alpha'\gamma')^2(\alpha\gamma)}{(1-\alpha)\gamma} = K'$$

für die Spaltung des $Ag_2SO_4$ in $Ag^{\cdot}$ und $SO_4''$ und schließlich

$$\frac{(2\alpha\gamma + \alpha'\gamma')(\alpha'\gamma')}{(1-\alpha')\gamma'} = K''$$

für die Spaltung von $AgBrO_3$ in $Ag^{\cdot}$ und $BrO_3'$. $K, K'$ und $K''$ bedeuten dabei die klassischen Gleichgewichtskonstanten. Daraus schließt man in bekannter Weise, daß

1. der undissoziierte Bestandteil des ersten Salzes konstant sein muß bei beliebigen Zusätzen $\gamma'$ des zugesetzten Salzes,

2. das Produkt der Ionenkonzentrationen, jede in der zugehörigen Potenz, auch konstant bleiben muß für beliebige $\gamma'$. Durch Zusätze, die ein Ion gemeinsam haben mit dem Bodenkörpersalz, müßte demnach die Löslichkeit immer erniedrigt werden. Die schon damals bekannten abnormalen Erhöhungen erklärte man durch Komplexbildung.

Prinzipiell dieselben Überlegungen hat Noyes[1]) auf den Fall ausgedehnt, wo die sich beeinflussenden Salze keine gemeinsamen Ionen haben und gezeigt, daß auch die hier auftretenden Löslichkeitsverbesserungen sich verstehen lassen, wenn man ein mehrfaches Gleichgewicht zwischen den gelösten Ionen in Betracht zieht. Die diesbezüglichen Rechnungen sind sehr kompliziert und überhaupt nur in einfachen Spezialfällen praktisch durchführbar.

Inzwischen ist das experimentelle Material in ergiebigstem Maße angewachsen, namentlich durch die Arbeiten amerikanischer Forscher, und in demselben Maße haben sich die Schwierigkeiten der erwähnten Theorie gehäuft. Den klarsten Ausdruck dafür, daß die Löslichkeitserscheinungen unmöglich so erklärt werden können, findet man in den Abhandlungen von A. A. Noyes, W. C. Bray und W. D. Harkins mit ihren Mitarbeitern[2]). Als Endresultate ziehen die Forscher aus ihren ausgezeichneten Untersuchungen schließlich die folgenden Sätze:

Man nimmt den aus der Leitfähigkeit jedes Salzes in reinem Wasser berechneten Dissoziationsgrad $\alpha$ und bestimmt daraus einerseits die Konzentration der nicht dissoziierten Salzmoleküle in der Lösung, die wir symbolisch mit $(A_{\nu_1}B_{\nu_2})$ bezeichnen, andererseits die Ionenkonzentrationen $(A)^{\nu_1}$ und $(B)^{\nu_2}$; beides unter der Annahme, daß das Salz $A_{\nu_1}B_{\nu_2}$ nur auf eine Weise in Ionen zerfallen kann, nämlich pro Salzmolekül in $\nu_1$ Ionen der Sorte $A$ und $\nu_2$ Ionen der Sorte $B$.

1. Trägt man jetzt das Löslichkeitsprodukt $(A)^{\nu_1} \cdot (B)^{\nu_2}$ auf als Funktion der totalen Ionenkonzentration $\Sigma\gamma_i$ der Lösung ($\gamma_i$ bedeutet die Konzentration der $i^{\text{ten}}$ Ionensorte in Mol pro Liter), so bleibt das Löslichkeitsprodukt nicht konstant für alle Werte $\Sigma\gamma_i$, wie es nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg-Waage sein sollte, sondern es nimmt mit wachsender Totalkonzentration bei allen untersuchten Salzen zu (Fig. 1)[1]). Die Zunahme ist um so stärker, je

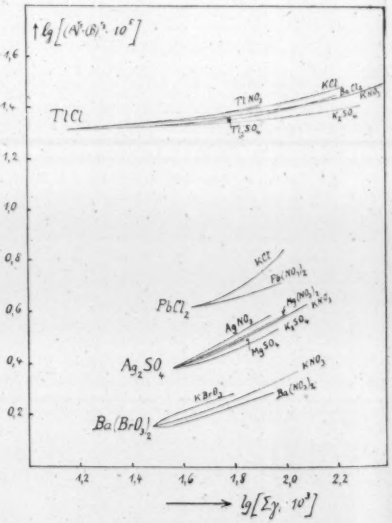



Fig. 1.

höher die Wertigkeit des Salzes ist. Da die Abweichungen überall im gleichen Sinn gehen, liegt es nahe, mit Harkins hier eine Gesetzmäßigkeit zu vermuten.

1) Noyes, Zeitschr. f. phys. Chemie, **27**, 267, 1898.
2) The effect of salts upon solubility of other salts. Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 1911.
I. S. 1643 A. A. Noyes and W. C. Bray.
II. S. 1650 A. A. Noyes, C. R. Broggs, F. S. Farrel and M. A. Stewart.
III. S. 1663 W. C. Bray and W. J. Winninghoff.
IV. S. 1673 W. C. Bray.
V. S. 1807 W. D. Harkins.
VI. S. 1827 W. D. Harkins and W. J. Winninghoff.
VII. S. 1836 W. D. Harkins.

1) In Fig. 1 und 2 sind die Logarithmen der Werte aufgetragen.

2. Trägt man die Konzentration der undissoziierten Salzmoleküle $(A_{\nu_1} B_{\nu_2})$ auf als Funktion der totalen Innenkonzentration der Lösung (Fig. 2), so zeigt sich, daß von Kon-

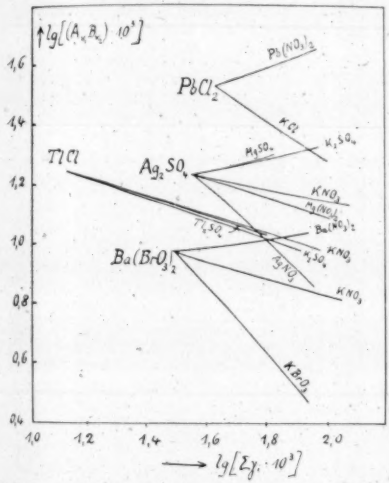



Fig. 2.

stanz keine Rede ist. Außerdem ist der Gang der Funktion ein ganz unregelmäßiger; die Divergenz der Kurven wächst außerordentlich mit zunehmender Wertigkeit. Je nachdem ein Salz zugesetzt wird, kann die Konzentration der undissoziierten Salzmoleküle sowohl ansteigen, wie abnehmen.

3. Aus den beiden Figuren ist ersichtlich, daß die Fälle, wo das sich lösende und beeinflussende Salz keine gemeinsamen Ionen haben, sich in nichts unterscheiden von den Fällen, wo beide Salze ein gleiches Ion haben. Die Autoren schließen daraus, daß es die totale Ionenkonzentration ist, welche die Erscheinungen in erster Linie beherrscht. Der von der bisherigen Theorie konstruierte Unterschied der beiden Fälle (einfaches und mehrfaches Gleichgewicht) liegt demnach nicht in der Natur der Sache, sondern muß einem beide umfassenden Gesichtspunkt Platz machen.

4. Nicht einmal dann, wenn die Konzentration des beeinflussenden Salzes o ist, wird die Forderung des Massenwirkungsgesetzes erfüllt, denn die Anfangstangenten sind nicht horizontal (Abweichung um so kleiner, je kleiner die Wertigkeit), weder beim Löslichkeitsprodukt, noch bei den undissoziierten Molekülen, wenn deren Konzentrationen als Funktion der totalen Ionenkonzentration aufgetragen werden.

5. Die Autoren suchen die in Fig. 1 und 2 dargestellten Kurven durch Funktionen von folgender Form wiederzugeben.

$$(A)^{\nu_1}\cdot(B)^{\nu_2} = \varkappa\cdot(\Sigma\gamma_i)^n$$
$$(A_{\nu_1}B_{\nu_2}) = (A_{\nu_1}B_{\nu_1})_0\cdot(\Sigma\gamma_i)^m$$

aber die errechneten Werte von $n$ und $m$ können meist nur kleine Konzentrationsintervalle genau darstellen, und ihre Zahlenwerte zeigen keine charakteristischen Gesetzmäßigkeiten, mit Ausnahme des $n$-Wertes für ganz kleine Konzentrationen, welcher zu ungefähr 0,4 gefunden wird.

6. Unter den Fällen, wo die beiden Salze gemeinsame Ionen haben, und welche also Löslichkeitserniedrigung zeigen sollten, gibt es seit langem bekannte Widersprüche (siehe 4. Abschnitt).

7. Harkins hat den Gang des undissoziierten Anteils (Fig. 2) verglichen mit dem Aussalzungseffekt eines Nichtelektrolyten (z. B. Äther in wässeriger Lösung), durch zugesetztes Salz und gefunden, daß der nicht dissoziierte Salzanteil bei der gegenseitigen Beeinflussung von Salzen etwa zehnmal stärker beeinflußt wird, als Äther in wässeriger Lösung, so daß die beiden Effekte sicher nicht auf einander zurückgeführt werden können.

8. Harkins schließt, daß die Annahme dieses einfachen Zerfalls des Salzes $A_{\nu_1}B_{\nu_2}$ in $\nu_1$ Ionen der Sorte $A$ und $\nu_2$ Ionen der Sorte $B$ die Beobachtungen nicht erklärt, sondern daß man dafür auch noch die möglichen Zerfallsarten in Zwischenstufen hinzunehmen muß. ($Na_2SO_4$ soll nicht nur in $Na^+$ und $SO_4^{''}$ zerfallen, sondern auch noch in $NaSO_4^-$). Von diesem Standpunkt gelingt ihm natürlich manche Erklärung für die Widersprüche mit dem einfachen Guldberg-Waageschen Gesetz; indessen ist die dadurch eingeführte Komplikation dermaßen (wie früher bei Noyes), daß sich auf diesem Wege kaum eine quantitative Erfassung des ganzen Gebietes ergeben kann.

Hier wird gezeigt werden, daß man mit dem einfachen, allerdings elektrisch ergänzten Massenwirkungsgesetz und vom Standpunkt einer totalen Dissoziation der starken Elektrolyte aus das durch die obigen Untersuchungen so sehr geförderte Problem in einfacher Weise beherrschen kann. Damit fallen mit einem Schlage alle die Unregelmäßigkeiten fort, die sich auf den nicht dissoziierten Teil bezogen, da er gar nicht existiert, und die hinter dem Verhalten des Löslichkeitsproduktes vermutete Gesetzmäßigkeit wird in klarer Weise hervortreten. Die unter 3. erwähnte Trennung der alten Theorie in die zwei

Fälle der gemeinsamen und der nicht gemeinsamen Ionen wird wegfallen; ebenso kann eine große Zahl der unter 6. aufgeführten Fälle jetzt zu den normalen gerechnet werden.

Der Standpunkt der totalen Dissoziation starker Elektrolyte ist bereits seit langer Zeit vertreten worden. Schuld daran war die nicht nur bei der Löslichkeitsbeeinflussung, sondern auf allen andern Gebieten bei starken Elektrolyten zunehmenden Widersprüche und Schwierigkeiten mit der klassischen Theorie der partiellen Dissoziation. Ganz besonders bei den chemischen Gleichgewichten ist durch Einführung der Begriffe Aktivität und Aktivitätskoeffizient Hervorragendes in formalem Sinne geleistet worden durch G. N. Lewis[1]). Die Löslichkeitsbeeinflussung selbst wurde in diesem Sinne besonders diskutiert in einigen schönen Arbeiten von Brönsted[2]). Lewis geht aus von allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichten und führt die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz in rein formaler Weise zurück auf geeignet definierte Aktivitätskoeffizienten, deren Gesetzmäßigkeiten dann empirisch aus einem großen Material herausgearbeitet wurden.

Die nachfolgenden Ausführungen kann man auffassen als eine Anwendung der speziellen Theorie dieser Aktivitätskoeffizienten, wie sie ausgehend von der Annahme, daß die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen die Abweichungen vom klassischen Massenwirkungsgesetz verursachen, von Debye entworfen wurde. Der Zusammenhang mit den von G. N. Lewis gefundenen Gesetzmäßigkeiten wird noch ausführlich besprochen werden.

§ 2. Bekanntlich kennt man das gesamte Verhalten einer Lösung, sobald z. B. die freie Energie als Funktion geeignet gewählter Variabelen bekannt ist.

Es erweist sich als zweckmäßiger, statt der freien Energie das thermodynamische Potential $\Phi$ von Helmholtz zu benutzen.

$$\Phi = U - TS + pV.$$

Dabei bedeuten $U$ die Energie, $T$ die absolute Temperatur, $S$ die Entropie, $p$ den Druck und $V$ das Volumen. Dessen physikalische Bedeutung ist derjenigen der freien Energie ganz ähnlich und ergibt sich aus folgender Überlegung. Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$dU = \delta Q + \delta A,$$

wobei $\delta Q$ die zugeführte Wärmemenge und $\delta A$ die zugeführte Arbeit bezeichnet. Spaltet man $\delta A$ in die Arbeit des äußern Drucks $\delta A'$ ($\delta A' = -pdV$) und in den Rest $\delta A''$, so ergibt sich für eine Änderung, welche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ausgeführt wird:

$$d\Phi = d(U - TS + pV) = \delta(A - A') = \delta A''$$

Die Änderung $d\Phi$, welche das betrachtete System erfährt, ist demnach gleich der hierzu nötigen Gesamtarbeit, vermindert um die äußere Druckarbeit. Sehen wir unsere Lösungen als inkompressibel an, so haben freie Energie und thermodynamisches Potential für uns dieselbe Bedeutung.

Besteht unsere Lösung aus $N_0$ Molekülen Lösungsmittel und

$$N_1 N_2 \ldots N_i \ldots N_s$$

Ionen der Sorten

$$1.\ 2. \ldots i. \ldots s.$$

so begründet man in der klassischen Darstellung für das thermodynamische Potential $\Phi = \Phi^*$ einen Ausdruck von der Form

$$\Phi^* = \sum_{i=0}^{s} N_i (\varphi_i + kT \lg c_i). \qquad (1)$$

Dabei bedeutet $\varphi_i$ das auf das Einzelteilchen[1]) bezogene thermodynamische Potential, welches von den Konzentrationen unabhängig ist, $k$ die Boltzmannsche Konstante und $c_i$ die Konzentration der $i^{\text{ten}}$ Teilchensorte, definiert durch

$$c_i = \frac{N_i}{N_0 + N_1 + \ldots + N_i \ldots + N_s}$$

oder, da nur verdünnte Lösungen in Betracht kommen, mit großer Näherung auch

$$c_i = \frac{N_i}{N_0}. \qquad (2)$$

Lösungen, deren Verhalten durch den Ausdruck (1) dargestellt werden können, wollen wir als ideale Lösungen zeigen. Da die Erfahrung zeigt, daß ideale Lösungen bei starken Elektrolyten nicht existieren, soll (1) zunächst formal durch ein Zusatzglied $W = \sum N_i w_i$ erweitert werden, über dessen Natur und Bedeutung erst weitere molekulartheoretische Betrachtungen Aufschluß zu geben imstande sein werden[2]). So erhält man

$$\Phi = \sum_{i=0}^{s} N_i (\varphi_i + kT \lg c_i + w_i). \qquad (3)$$

1) G. N. Lewis, Proc. Amer. Acad. **43**, 259, 1907; Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 129, 1907; Journ. of the Amer. chem. Soc. **63**, 1112, 1921 **70**, 212, (1909).

2) Brönsted, Studies on solubility. Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 76, 1920; **42**, 1448, 1920; **43**, 2266, 1921; **44**, 877, 1922.

1) Wir beziehen uns auf die Einzelteilchen und nicht auf das Gesamtmol, dementsprechend tritt die Boltzmannsche Konstante $k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ statt der Gaskonstanten auf.

2) Die Darstellung entspricht den Ausführungen von Debye, Physik. Zeitschr. **25**, 97, 1924.

Nicht ideale Lösungen müssen in der Grenze für unendliche Verdünnung in ideale übergehen, d. h. $w_i$ muß mit abnehmender Konzentration der Salze o werden. Man wird zu erwarten haben, daß diese Erweiterung analog ist dem Übergang von den idealen Gasen zu den wirklichen Gasen nach van der Waals, welche sich von den idealen dadurch unterscheiden, daß die Moleküle anziehende und abstoßende Kraft aufeinander ausüben.

Vorläufig wird ohne Rücksicht auf die im Folgenden zu benutzende Theorie dieser Zusätze

$$w_i = kT \lg h_i \tag{4}$$

gesetzt und $h_i$ nach dem Vorgang von P. Debye das Aktivitätspotential der $i^{\text{ten}}$ Ionensorte genannt. Aus diesem Aktivitätspotential lassen sich die Aktivitätskoeffizienten im Sinne von Lewis äußerst einfach durch Differentiation gewinnen auf folgende Art. Wir betrachten eine Zustandsänderung unseres Systems bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, welche nur in einer Änderung der Teilchenzahlen besteht (bei Löslichkeitsversuchen immer der Fall). Dabei ändert sich $\Phi$ des Systems um

$$\delta\Phi = \sum_{i=0}^{s} \delta N_i \left[ \varphi_i + kT \lg c_i + kT \lg h_i + kT \sum_{j=0}^{s} N_j \frac{\delta \lg h_j}{\delta N_i} \right] \tag{5}$$

wobei man berücksichtigt hat, daß $h_j$ von sämtlichen $N_i$ abhängt. Ferner ist in bekannter Weise berücksichtigt, daß

$$\sum N_i \delta(\varphi_i + kT \lg c_i) = 0$$

ist, während in der Doppelsumme die Indizes vertauscht wurden. Schreibt man Gleichung (5) in der Form

$$\delta\Phi = \sum \delta N_i \cdot \mu_i,$$

wobei $\mu_i$ nach Gibbs das „chemische Potential" der $i^{\text{ten}}$ Ionensorte bedeutet, so erhält man also für das ideale chemische Potential

$$\mu_i^* = \varphi_i + kT \lg c_i$$

und das wirkliche chemische Potential kann man schreiben

$$\mu_i = \varphi_i + kT \lg (f_i c_i),$$

wenn man setzt

$$\lg f_i = \lg h_i + \sum_{j=1}^{s} N_j \frac{\delta \lg h_j}{\delta N_i} \tag{6}$$

$f_i$ heißt der Aktivitätskoeffizient der $i^{\text{ten}}$ Teilchensorte. Die wirklichen Lösungen starker Elektrolyte unterscheiden sich von den idealen also dadurch, daß nicht die analytisch bestimmten Konzentrationen $c_i$ für die an den Lösungen beobachteten Effekte maßgebend sind, sondern fiktive Konzentrationen, welche man dadurch aus den gemessenen $c_i$ erhält, daß man diese mit einem Faktor $f_i$ multipliziert. In dieser Schreibweise erhält man also

$$\delta\Phi = \sum \delta N_i (\varphi_i + kT \lg (f_i c_i)). \tag{7}$$

Verhalten sich nun bei der betrachteten Reaktion die Änderungen $\delta N_i$ wie

$$\delta N_1 : \delta N_2 : \ldots : \delta N_i : \ldots : \delta N_s = \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu_i : \ldots : \nu_s$$

wobei die $\nu_i$ ganze Zahlen sind, so erhält man als Gleichgewichtsbedingung genau wie in der klassischen Thermodynamik

$$\sum \lg (f_i c_i)^{\nu_i} = \lg T \tag{8}$$

d. h. man erhält wieder das Massenwirkungsgesetz, jetzt aber nicht mit den gemessenen Konzentrationen, sondern mit den fiktiven Konzentrationen $(f_i c_i)$, welche man einzeln als „aktive Masse" der $i^{\text{ten}}$ Teilchensorte bezeichnen könnte.

§ 3. Aufgabe der Theorie ist, auf Grund eines Bildes der Ionenlösung für die Zusätze $w_i$ und damit auch für $h_i$ und $f_i$ explizite Werte zu liefern. Die vorhandenen $s$ Ionensorten sollen die Ladungen tragen

$$z_1 \varepsilon, \; z_2 \varepsilon, \; \ldots \ldots \; z_s \varepsilon.$$

Dabei ist $\varepsilon$ das elektrische Elementarquantum und die Wertigkeit $z_i$ kann eine positive oder eine negative ganze Zahl sein. Greifen wir ein bestimmtes Ion heraus, so bewirkt seine Ladung, daß die gleichnamigen andern sich im Mittel etwas entfernter von ihm aufhalten werden als die ungleichnamigen. Berechnet man nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip die Verteilung aller vorhandenen Ionen um dieses eine hervorgehobene Ion, so erzeugt diese Verteilung im Zentrum ein Potential $\psi_i$ vom Betrag[1])

$$\psi_i = -\frac{z_i \varepsilon \cdot \varkappa}{D} \frac{1}{1 + \varkappa a_i}.$$

Dabei bedeutet $\varkappa$ (von der Dimension einer reziproken Länge) ein Maß für die exponentielle Abnahme der elektrischen Dichte der Ionenatmosphäre nach außen und ist definiert durch

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_{i=1}^{s} n_i z_i^2. \tag{9}$$

Dabei ist $D$ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, $k$ die Boltzmannsche Konstante, $T$ die absolute Temperatur und $n_i$ die Anzahl der Ionen der $i^{\text{ten}}$ Sorte pro cm³

$$n_i = \frac{N_i}{V}$$

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

($V$ ist das Volumen der Lösung). Die Größe $a_i$ ist als ein Maß gedacht Abstand, auf den die anderen Ionen im Mittel beim Zusammenstoß an das hervorgehobene Ion der Sorte $i$ herankommen können.

Um den Zusatz $W$ zum thermodynamischen Potential zu finden, hat man die Arbeit auszurechnen, welche infolge der gegenseitigen Kräfte der Ionen zu leisten ist bei einer unendlich langsamen Entstehung der Ladungen[1]). Sind in einer gewissen Phase dieses Prozesses alle Ladungen so weit erzeugt, daß sie das $\lambda$-fache ($\lambda < 1$) ihres Endwertes erreicht haben, so erfordert der durch die Vermehrung von $\lambda$ um $d\lambda$ gekennzeichnete nächste Schritt an einem Ion der Sorte $j$ den Arbeitsbetrag

$$-\frac{z_j^2\varepsilon^2\varkappa}{D}\frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda a_j\varkappa}.$$

Dementsprechend wird im ganzen

$$W = \sum N_j w_j = -\sum N_j \frac{z_j^2\varepsilon^2\varkappa}{D}\int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda\varkappa a_j}$$

nach (4) ist also das Aktivitätspotential für ein Ion der Sorte $j$ definiert durch die Gleichung

$$\lg h_j = \frac{z_j^2\varepsilon^2\varkappa}{DkT}\int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda a_j\varkappa}. \qquad (10)$$

Das Integral in diesem Ausdrucke wollen wir unausgewertet lassen, da für das Folgende nur die aus den Aktivitätspotentialen abzuleitenden Aktivitätskoeffizienten eine Rolle spielen. Gleichung (6) ist die allgemeine Beziehung, nach welcher die letztgenannten Koeffizienten folgen. Nach (9) hat man

$$2\varkappa\frac{\delta\varkappa}{\delta N_j} = \frac{4\pi z_j^2\varepsilon^2}{DkT}\frac{1}{V}$$

wenigstens so lange das Volumen der Ionen in $V$ unberücksichtigt bleiben kann, was für verdünnte Lösungen zutrifft. Unter Benutzung dieses Resultates folgt zunächst

$$\lg f_i = \frac{z_i^2\varepsilon^2\varkappa}{DkT}\left\{\int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda\varkappa a_i} + \right.$$
$$\left. + \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum n_j z_j^2 \frac{1}{2\varkappa}\frac{d}{d\varkappa}\left[\varkappa\int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda\varkappa a_j}\right]\right\}.$$

Im Folgenden soll von der Möglichkeit der Einführung verschiedener „Ionenradien" für die verschiedenen Ionen abgesehen und mit einem einzigen Mittelwerte $a$ gerechnet werden. Dann ergibt sich mit Rücksicht auf (9):

$$\lg f_i = \frac{z_i^2\varepsilon^2\varkappa}{DkT}\left\{\int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda\varkappa a} + \frac{1}{2}\frac{d}{d\varkappa}\left[\varkappa\int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda\varkappa a}\right]\right\}.$$

Bezeichnet man nun vorübergehend $\varkappa a$ mit $x$ und die variabele Größe $\lambda\varkappa a$ mit $\xi$, dann ist das Integral

$$\int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda\varkappa a} = \frac{1}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^2 d\xi}{1+\xi} = J(x),$$

während der Klammerausdruck

$$J + \frac{1}{2}\frac{d}{dx}(xJ) = \frac{1}{2x^2}\frac{d}{dx}(x^3 J)$$

geschrieben werden kann. Nach der Definition von $J$ ist aber

$$\frac{d}{dx}(x^3 J) = \frac{x^2}{1+x},$$

so daß der ganze Klammerausdruck den Wert

$$\frac{1}{2x^2}\frac{x^2}{1+x} = \frac{1}{2}\frac{1}{1+x} = \frac{1}{2}\frac{1}{1+\varkappa a}$$

annimmt. Schließlich wird also für den Aktivitätskoeffizienten $f_i$ der $i^{\text{ten}}$Ionensorte gefunden

$$\lg f_i = \frac{z_i^2\varepsilon^2}{2DkT}\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}. \qquad (11)$$

Setzt man für $\varkappa$ seinen Wert ein aus Gleichung (9), so nimmt (11) die Form an

$$\lg f_i = -\sqrt{\pi}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^{3/2} z_i^2 \sqrt{\sum_1^s n_i z_i^2}\,\frac{1}{1+a\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}}\sqrt{\sum_1^s n_i z_i^2}}. \qquad (12)$$

Die gesamte Abhängigkeit von der Ionengröße liegt im letzten Faktor rechts; der übrige Teil rechter Hand enthält zur Kennzeichnung der Ionen nur ihre Wertigkeit. Dieser Teil aber kommt für große Verdünnungen allein in Betracht, da dann der Bruch dem Werte 1 zustrebt, so daß in der Grenze für große Verdünnungen die Eigenschaften der Lösungen allein durch die Wertigkeit der Ionen gekennzeichnet sind. Da die Summe $\sum_1^s$ sich über alle in der Lösung anwesenden Ionen erstreckt, so hängt $f_i$ von der geeignet mit Hilfe der Wertigkeiten bewerteten Totalkonzentration der Lösung und nicht von der Teilkonzentration des Bodenkörpersalzes ab. Dem entspricht, daß die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen sich nicht darum kümmern, ob ein Ion vom Bodenkörpersalz oder vom be-

1) Vgl. P. Debye, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

einflussenden herstammt. Die $f_i$ müssen also auch dieselben sein, ob die Salze gemeinschaftliche Ionen haben oder nicht. Bereits in dieser Darstellung der $f_i$ kommt eine Reihe von Abhängigkeiten klar zum Ausdruck, die bereits von Harkins vermutet worden sind. Die Übereinstimmung dieser theoretischen Aktivitätskoeffizienten mit den von G. N. Lewis experimentell gefundenen ist, wie noch ausführlich gezeigt wird (bis auf den Einfluß des Ionenradius), nahezu vollständig.

Rühren die $s$ in der Lösung vorhandenen Ionensorten her von $k$ ($k < s$) aufgelösten, vollständig dissoziierten Salzen, so kann man die Summe unter der Wurzel in Gleichung (12) additiv zerlegen in Summen, die nur noch über jedes der Salze einzeln zu erstrecken sind

$$\sum_1^s n_i z_i^2 = \sum_{(1)} n_i z_i^2 + \sum_{(2)} n_i' z_i'^2 + \ldots + \sum_{(k)} n_i^{(k)} z_i^{(k)2}.$$

Gibt $\nu_i^{(k)}$ an, wiel Ionen der $i^{\text{ten}}$ Sorte entstehen aus einem $k^{\text{ten}}$ Salzmolekül, so kann man von den Ionenzahlen $n_i$ pro cm³ übergehen zu den Konzentrationen $\gamma$ der Salze in Mol pro Liter nach der Gleichung

$$n_i^{(k)} = 6{,}06 \cdot 10^{20} \nu_i^{(k)} \gamma^{(k)}.$$

Die Summe schreibt sich dann

$$\sum_1^s n_i z_i^2 = 6{,}06 \cdot 10^{20} \left\{ \gamma \sum_{(1)} \nu_i z_i^2 + \gamma' \sum_{(2)} \nu_i' z_i'^2 + \ldots + \gamma^{(k)} \sum_{(k)} \nu_i^{(k)} z_i^{(k)2} \right\}.$$

Setzt man in (12) die Temperaturfunktionen zur Abkürzung

$$\sqrt{\pi \left( \frac{\varepsilon^2}{DkT} \right)^{3/2}} \sqrt{6{,}06 \cdot 10^{10}} = B$$

$$\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{6{,}06 \cdot 10^{10}} = C \quad ^{1})$$

und bezeichnet man die $\sum_{(k)} \nu_i z_i^2$ über das $k^{\text{te}}$ Salz mit $\Sigma^{(k)}$, so ergibt sich schließlich

$$\lg f_i = -z_i^2 B \frac{\sqrt{\gamma \Sigma + \gamma' \Sigma' + \ldots + \gamma^{(k)} \Sigma^{(k)}}}{1 + Ca \sqrt{\gamma \Sigma + \ldots + \gamma^{(k)} \Sigma^{(k)}}}. \quad (12')$$

§ 3. Bei der Herleitung der Gleichgewichtsbedingung für die Löslichkeit beschränken wir uns auf den Fall, der bisher ausschließlich gemessen wurde, wo als sich lösendes, wie als beeinflussendes Salz nur je ein einziges vorhanden ist (die auf das beeinflussende Salz bezüglichen Größen tragen den Index $'$). Die Ausdehnung auf den Fall, wo mehrere Salze ein oder mehrere zu lösende beeinflussen, wird sich daraus ohne weiteres ergeben. Bezeichnet man die $\sum \nu_i z_i^2$ über das Salz des Bodenkörpers zur Abkürzung mit $\Sigma$ ohne Index und $\sum \nu_i z_i^2$ über das zugesetzte Salz mit $\Sigma'$, so erhält man für den bei der Löslichkeitsbeeinflussung maßgebenden Aktivitätskoeffizienten des $i^{\text{ten}}$ Ions.

$$\lg f_i = -z_i^2 B \frac{\sqrt{\gamma \Sigma + \gamma' \Sigma'}}{1 + Ca \sqrt{\gamma \Sigma + \gamma' \Sigma'}}. \quad (12'')$$

Schreibt man die Gleichgewichtsbedingung (8) in der Form

$$\sum \nu_i \lg c_i = \lg K - \sum \nu_i \lg f_i$$

wobei die Summen nur über die Ionen des Bodenkörpersalzes sich erstrecken (da nur diese bei der betrachteten Reaktion eine Änderung $\nu_i$ der Molekülzahlen erfahren), und setzt

$$\sum \nu_i \lg f_i = \lg A.$$

so soll $A$ als Affinitätsprodukt des ganzen sich lösenden Salzes bezeichnet werden[1]); in ihm sind die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen multiplikativ zusammengefaßt in der Form

$$A = (f_1)^{\nu_1} \cdot (f_2)^{\nu_2} \ldots (f_s)^{\nu_s}.$$

Setzt man

$$\sum \nu_i \lg c_i = \lg L$$

und nennt $L$ das Löslichkeitsprodukt, so nimmt Gleichung (8) die äußerst einfache Form an

$$\lg L = \lg K - \lg A. \quad (13)$$

Setzt man aus Gleichung (12) die expliziten Werte für die $f_i$ ein, so erhält man für das Aktivitätsprodukt $A$ des Bodenkörpersalzes

$$\lg A = -B \cdot \Sigma \frac{\sqrt{\gamma \Sigma + \gamma' \Sigma'}}{1 + Ca \sqrt{\gamma \Sigma + \gamma' \Sigma'}}. \quad (14)$$

Es ist zu beachten, daß der Ausdruck (14) für das Aktivitätsprodukt nur deshalb eine so einfache Form angenommen hat, weil wir durchweg mit dem mittleren Durchmesser $a$ gerechnet haben. Die spätere Diskussion wird zeigen, daß dieses Vorgehen im allgemeinen eine praktisch genügend genaue Annäherung an die wirklichen Verhältnisse darstellt. Im übrigen ist dieses Verhalten von vornherein naheliegend, da die Einführung der Ionengröße nur den Zweck hat, die Gültigkeit der Formeln auf einen größeren

1) Für den Gang der Dielektrizitätskonstanten $D$ mit der Temperatur ist bei wäßrigen Lösungen stets die Formel von P. Drude benutzt. (Ann. d. Phys. **59**, 61, 1896.)

$$D_t = 88{,}23 - 0{,}4044\,t + 0{,}001035\,t^2.$$

Berechnet man $B$ und $C$ für die Temperaturen 0° und 25° C, so ergibt sich:

| | $B$ | $C$ |
|---|---|---|
| 0° | 0,811 | $2{,}31 \cdot 10^7$ |
| 25° | 0,843 | $2{,}35 \cdot 10^7$ |

($\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$).

1) Definiert man den Aktivitätskoeffizienten $f$ des ganzen Salzes durch

$$(\sum \nu_i) \cdot \lg f = \sum \nu_i \lg f_i,$$

so hängt $A$ mit $f$ zusammen nach der Beziehung

$$A = f^{\sum \nu_i}.$$

Konzentrationsbereich auszudehnen und die Grenzgesetze für große Verdünnungen jene Größe $a$ nicht enthalten.

Löst man das Bodenkörpersalz in reinem Wasser, so hat man analog zu (13) die Gleichgewichtsbedingung

$$\lg L^0 = \lg K - \lg A^0. \qquad (13')$$

Dabei bedeutet $L^0$ das Löslichkeitsprodukt und $A^0$ das Aktivitätsprodukt des Bodenkörpersalzes in reinem Wasser. Will man nur die Erhöhung oder Erniedrigung der Löslichkeit relativ zu ihrem Wert in reinem Wasser, so erhält man durch Subtraktion (13′) von (13)

$$\lg \frac{L}{L^0} = -\lg \frac{A}{A^0}. \qquad (15)$$

Darin ist $\lg A^0$ nach (14) bestimmt durch

$$\lg A^0 = -B\Sigma \frac{\sqrt{\gamma^0 \cdot \Sigma}}{1 + Ca\sqrt{\gamma^0 \Sigma}}. \qquad (14')$$

Dabei ist $\gamma^0$ die Löslichkeit in reinem Wasser; außerdem ist für das Gleichgewicht des Bodenkörpers in reinem Wasser dasselbe $a$ benutzt, wie für den allgemeinen Fall mit zugesetztem Salz. Das bedeutet ein freiwilliger Verzicht auf eine allgemeinere und deshalb anpassungsfähigere theoretische Formel. Wieder mit Rücksicht auf die Tatsache, daß $a$ erst eine Wirkung zweiter Ordnung mißt.

Wir unterscheiden nunmehr zwei Fälle:

1. Das sich lösende Salz, das pro Molekül in $\nu_1$ Ionen $A$ und $\nu_2$ Ionen $B$ zerfällt, und das beeinflussende Salz, das in $\nu_1'$ Ionen $A'$ und $\nu_2'$ Ionen $B'$ zerfällt, haben keine gleichen Ionen. Dann hat $\lg \frac{L}{L^0}$ den Wert

$$\lg \frac{L}{L^0} = \lg \left[ \left( \frac{\gamma}{\gamma^0} \right)^{\nu_1 + \nu_2} \right]. \qquad (16)$$

2. Die Ionen $A$ und $A'$ sind identisch. Dann ergibt sich

$$\lg \frac{L}{L^0} = \lg \left[ \left( \frac{\nu_1 \gamma + \nu_1' \gamma'}{\nu_1 \gamma^0} \right)^{\nu_1} \left( \frac{\gamma}{\gamma^0} \right)^{\nu_2} \right] \qquad (16')$$

oder wenn $B$ und $B'$ identisch sind

$$\lg \frac{L}{L^0} = \lg \left[ \left( \frac{\gamma}{\gamma^0} \right)^{\nu_1} \left( \frac{\nu_2 \gamma + \nu_2' \gamma'}{\nu_2 \gamma^0} \right)^{\nu_2} \right]. \qquad (16'')$$

Unter Benutzung der Angaben (14), (14′) und (16), (16′) oder (16″) bestimmt Gleichung (15) in allen Fällen die Löslichkeit $\gamma$ des Bodenkörpersalzes in Abhängigkeit von der Konzentration $\gamma'$ eines zugesetzten Salzes beliebiger Art.

In der Grenze für sehr kleine Konzentrationen kann der Nenner in (14) und (14′) gleich 1 gesetzt werden. Hat man außerdem den Fall ungleicher Ionen, so reduziert sich (15) auf die Beziehung

$$\lg \frac{\gamma}{\gamma^0} = \frac{B\Sigma}{\nu_1 + \nu_2} \left[ \sqrt{\gamma\Sigma + \gamma'\Sigma'} - \sqrt{\gamma^0 \Sigma} \right].$$

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß Brönsted[1]) in einer seiner schon zitierten Untersuchungen die Löslichkeitsbeeinflussung mit gutem Erfolge darstellt durch eine Formel, welche in der Grenze für kleine Konzentrationen und für ein-ein-wertige Salze die Gestalt

$$\lg \frac{\gamma}{\gamma^0} = \text{const} \left[ \sqrt{\gamma + \gamma'} - \sqrt{\gamma^0} \right]$$

annimmt. In der Tat wird dieser Zusammenhang theoretisch gefordert im Spezialfalle $\Sigma = \Sigma'$. Bei Brönsted hat die Konstante für ein-ein-wertige Salze den Wert 0,96 und sollte nach seinem Befund nahezu temperaturunabhängig sein (vergleiche die Anmerkung über den Wert von $B$ S. 151). Bezeichnet man $L \cdot A$ als Gesamtaktivität (aktive Masse) des löslichen Salzes, so heißt Gl. (15):

Die Löslichkeit reguliert sich so, daß die aktive Masse bei Salzzusatz gleich ist der aktiven Masse in reinem Wasser.

Qualitativ lassen sich die Verhältnisse überblicken auf Grund von folgender mit der Bedeutung der Formeln in Einklang stehender Überlegung[2]). Haben wir den ersten Fall ungleicher Ionen, so ist der einzige Effekt, der durch den Zusatz fremder Ionen hervorgerufen wird, der, daß nunmehr die Arbeit, welche die Ionen des Bodenkörpers zu leisten hatten, um diesen zu verlassen und in das Lösungsmittel einzutreten, geringer geworden ist, da sie nunmehr in eine Ionenlösung vergrößerter Gesamtkonzentration austreten sollen und somit infolge der elektrostatischen Kräfte stärker als vorher in diese hineingezogen werden. Die Löslichkeit des Bodenkörpers muß also vermehrt werden. Formal kommt das darin zum Ausdruck, daß die Aktivitätskoeffizienten nach (12″) verkleinert werden und demnach in Übereinstimmung mit (15) das Löslichkeitsprodukt zunehmen muß.

Anders liegen die Verhältnisse im Falle 2. Erstens besteht der eben diskutierte Effekt mit dem Erfolg, daß der Bodenkörper die Tendenz hat, leichter in Lösung zu gehen. Zweitens aber ist jetzt, wo gleichartige Ionen zugesetzt wurden, die Wahrscheinlichkeit größer geworden, daß zwei entgegengesetzt geladene Bodenkörperionen zusammentreffen und aus der Lösung aus- und in den Bodenkörper eintreten. Welcher dieser beiden Effekte überwiegen wird, ist von vorn-

1) Brönsted, Journ. Amer. Soc. **44**, 940, 1922.
2) Nach Debye, Chem. Weekblad.

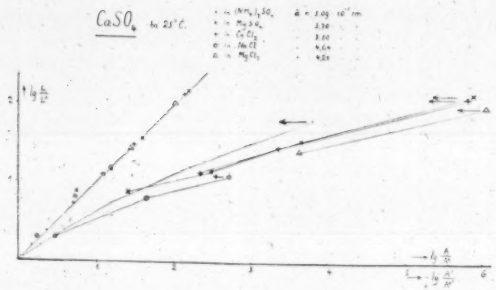



Fig. 3.

herein nicht zu sagen. Überwiegt der letztgenannte Effekt, dann fällt Bodenkörpersalz aus, ähnlich wie es die klassische Theorie als einziger Fall für möglich ansieht, wenigstens so lange nicht die Bildung besonderer Zwischensalze supponiert wird. Es ist aber auch möglich, daß die elektrische Anziehung der Ionenlösung die Oberhand bekommt. Dann tritt eine Verbesserung der Löslichkeit des Bodenkörpers ein und dieser Effekt sollte unsern theoretischen Vorstellungen nach um so eher zu erwarten sein, je höher die Wertigkeit der Ionen und je höher die Konzentration ist. Diesbezügliche Beispiele finden sich im nächsten Abschnitt. Im übrigen sollte beachtet werden, daß wir uns hier stets dem Gebiete von Lösungen großer Konzentration ferngehalten haben, wo andere hier nicht berücksichtigte Effekte, insbesondere die sogenannte Hydratation, einen bestimmenden Einfluß ausüben werden.

§ 4. Die Diskussion der Beobachtungen kann sehr verschieden ausgeführt werden. Wir werden hauptsächlich vorgehen auf zweierlei Art. Eine dritte Möglichkeit wird in § 5 besprochen. Entweder vergleicht man die empirisch ermittelten Löslichkeitskurven

$$\gamma = \gamma(\gamma')$$

direkt mit den durch die Gleichung (15) implizite definierten Löslichkeitskurven oder man nimmt aus den Beobachtungen zusammengehörige Werte von $\gamma$ und $\gamma'$, bildet daraus einerseits das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte $\frac{L}{L^0}$ und anderseits das Verhältnis der Affinitätsprodukte $\frac{A}{A^0}$ und prüft, ob ihre Logarithmen gemäß Gl. (15) einander entgegengesetzt gleich sind.

Zuerst soll die zweite Methode am Beispiel $CaSO_4$ als Bodenkörper und den beeinflussenden Salzen $(NH_4)_2SO_4$, bzw. $CaCl_2$ durchgeführt werden. Wie Tabelle I zeigt, berechnen wir aus

Tabelle I[1].

$CaSO_4$ bei 25°.

| Beeinflussendes Salz | $\gamma$ in Mol Liter | $\gamma'$ in Mol Liter | $\lg \frac{L}{L'}$ | $\lg \frac{A'}{A'^0}$ | $\lg \frac{A}{A^0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $(NH_4)_2SO_4$ | 0,01530 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\Sigma' = 6$ | 0,01466 | 0,001809 | 0,0315 | 0,05258 | 0,0323 |
| $\nu'_2 = 1$ | 0,01327 | 0,007112 | 0,1789 | 0,2751 | 0,172 |
| | 0,01218 | 0,01503 | 0,3708 | 0,5857 | 0,355 |
| | 0,01131 | 0,03125 | 0,7215 | 1,190 | 0,688 |
| | 0,01057 | 0,0625 | 1,194 | 2,205 | 1,179 |
| | 0,01064 | 0,1250 | 1,817 | 3,80 | 1,818 |
| $CaCl_2$ | 0,01530 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\Sigma' = 8$ | 0,00921 | 0,0680 | 0,122 | 2,327 | 1,096 |
| $\nu'_1 = 1$ | 0,00874 | 0,1086 | 1,482 | 3,372 | 1,469 |
| | 0,00811 | 0,2341 | 2,137 | 5,820 | 2,138 |
| | 0,00798 | 0,2910 | 2,333 | 6,716 | 2,332 |

zusammengehörigen Werten von $\gamma$ und $\gamma'$ einerseits $\lg \frac{L}{L^0}$, anderseits das Affinitätsprodukt. Da in letzterem der mittlere Durchmesser der Ionen vorkommt, über den wir von vornherein nichts Bestimmtes aussagen können, berechnen wir vorerst ein spezielles Affinitätsprodukt, nämlich dasjenige, was der Annahme punktförmiger Ionen ($a = 0$) entsprechen würde und bezeichnen dieses mit $A'$ statt $A$. Dieses spezielle Affinitätsprodukt enthält nur noch die Wirkung der Ladungen, nicht mehr die individuellen Ioneneigenschaften.

Tragen wir in einem Diagramm $-\lg \frac{A'}{A'^0}$ als Abszisse auf und $\lg \frac{L}{L^0}$ als Ordinate, so liegen die Punkte so wie Fig. 3 zeigt. Würden wir als Abszisse das richtiger berechnete Affini-

1) $\gamma$ und $\gamma'$ sind entnommen aus Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1807, 1911. Für $CaSO_4$ ist zu setzen

$$\Sigma = 8 \quad \nu_1 = \nu_2 = 1.$$

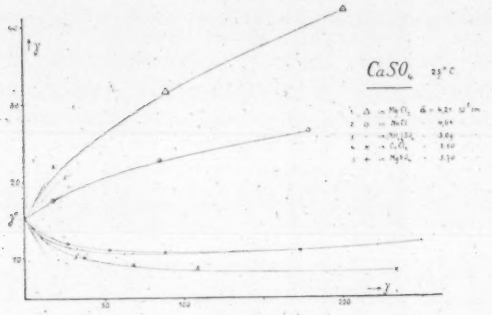



Fig. 4.

tätsprodukt $-\lg \frac{A}{A^0}$ zugrunde legen, so müßten die Punkte nach (15) alle auf die 45°-Linie fallen. Wir wählen also das $a$ in $-\lg \frac{A}{A^0}$ derart, daß die Gleichung (15) erfüllt ist, d. h. daß die Punkte in einem Diagramm mit der Abszisse $-\lg \frac{A}{A^0}$ und der Ordinate $\lg \frac{L}{L^0}$ nunmehr auf die Mittellinie fallen. Zu dieser $a$ Bestimmung genügt ein einziger Punkt; wir wählen zweckmäßig den äußersten bei der höchsten Konzentration[1]). Wenn dann die andern Punkte im gestrichenem Diagramm mit diesem $a$ korrigiert werden (also auf ein $-\lg \frac{A}{A^0}$, $\lg \frac{L}{L^0}$ Diagramm gebracht werden), so müssen sie sich alle nach dem äußersten Punkt einrichten und auch auf die Mittellinie fallen, falls die Theorie sich bestätigen soll. Fig. 3 zeigt gleichfalls diese korrigierten Punkte, jedoch natürlich bezogen auf die Abszisse $-\lg \frac{A}{A^0}$, aber noch mit derselben Ordinate (da das Löslichkeitsprodukt nicht vom Ionendurchmesser abhängt). Die Punkte, nach denen korrigiert worden ist, sind durch horizontale Pfeile im Sinne der Korrektionsrichtung bezeichnet. Die Übereinstimmung mit der Theorie darf durchaus befriedigend genannt werden, wenn man berücksichtigt, daß erstens nur nach einem Punkt korrigiert worden ist, die Korrektur also den zufälligen Fehler dieses Punktes mit sich führt, daß zweitens gerade für diesen Punkt die Theorie am schlechtesten gilt, weil hier die Gesamtkonzentration der Salze am größten ist, und drittens die Grundformel mit einem einzigen Mittelwerte $a$ nur durch eine relativ grobe Zusammenfassung aus der eigentlichen, komplizierter gebauten Formel hervorgegangen ist. Fig. 3 zeigt außerdem die Löslichkeitsverhältnisse des $CaSO_4$ bei Gegenwart von $MgSO_4$, $MgCl_2$, $NaCl$ in gleicher Weise dargestellt[1]).

Fig. 4 zeigt dasselbe Beispiel in direkt gemessenen Konzentrationskurven

$$\gamma = \gamma(\gamma') \qquad (17)$$

Die Punkte darin sind gemessen, die Kurven aber gerechnet aus den Gleichungen (14)—(16''). Alle Konzentrationen sind in Millimol pro Liter angegeben. Die Gleichungen für die beiden obern Kurven haben dann die Form

$$\lg\left(\frac{\gamma}{\gamma^0}\right)^2 = 0{,}843 \cdot 8 \left| \frac{\sqrt{8\gamma + 2\gamma'}}{1 + Ca\sqrt{8\gamma + 2\gamma'}} - \frac{\sqrt{8\gamma^0}}{1 + Ca\sqrt{8\gamma^0}} \right| \text{ für } NaCl$$

$$\lg\left(\frac{\gamma}{\gamma^0}\right)^2 = 0{,}843 \cdot 8 \left| \frac{\sqrt{8\gamma + 6\gamma'}}{1 + Ca\sqrt{8\gamma + 6\gamma'}} - \frac{\sqrt{8\gamma^0}}{1 + Ca\sqrt{8\gamma^0}} \right| \text{ für } MgCl_2$$

[1]) $\gamma$ und $\gamma'$ ebenfalls aus Harkins, loc. cit.

[1]) Für diesen äußersten Punkt seien die Konzentrationen $\gamma^*$ und $\gamma'^*$, dann gilt die Gleichung im Fall $CaSO_4$ in $(NH_4)_2SO_4$

$$\lg\left(\frac{\gamma^* + \gamma'^*}{\gamma' \quad \gamma^0}\right)\left(\frac{\gamma^*}{\gamma^0}\right) = 8B_{25°}$$

$$\left| \frac{\sqrt{8\gamma^* + 6\gamma'^*}}{1 + Ca\sqrt{8\gamma^* + 6\gamma'^*}} - \frac{\sqrt{8\gamma^0}}{1 + Ca\sqrt{8\gamma^0}} \right|$$

woraus für $Ca$ die quadratische Gleichung resultiert

$$(Ca)^2 + Ca\left(\frac{1}{\sqrt{8\gamma^0}} + \frac{1}{\sqrt{\gamma^* + 6\gamma'^*}}\right) + \frac{1}{\sqrt{8\gamma^* + 6\gamma'^*}\sqrt{8\gamma^0}}$$

$$\left[1 - \frac{8B}{\lg\left(\frac{\gamma^* + \gamma'^*}{\gamma^0}\right)\left(\frac{\gamma^*}{\gamma^0}\right)}(\sqrt{8\gamma^* + 6\gamma'^*} - \sqrt{8\gamma^0})\right] = 0.$$

Das so berechnete $a$ ist in allen Figuren in cm angegeben.

und lassen sich direkt nach $\gamma'$ auflösen und punktweise berechnen. Die untern Kurven lassen sich ebenfalls nach einigen Substitutionen und Auflösung einer quadratischen, ev. kubischen Gleichung berechnen[1]. Ferner sind die Anfangstangenten für die beiden obern Kurven gegeben durch

$$\left(\frac{d\gamma}{d\gamma'}\right)_{\gamma'=0} = \frac{\Gamma\cdot\Sigma''}{(\nu_1+\nu_2)-\Gamma\Sigma} \qquad (18)$$

und für die untern Kurven durch

$$\left(\frac{d\gamma}{d\gamma'}\right)_{\gamma'=0} = \frac{\Gamma\cdot\Sigma''-\nu'}{(\nu_1+\nu_2)-\Gamma\cdot\Sigma} \qquad (19)$$

wobei $\Gamma$ zu setzen ist

$$\Gamma = \frac{B\sqrt{\gamma^0\Sigma}}{2\,(1+Ca\sqrt{\gamma^0\Sigma})^2} \qquad (20)$$

Die Kurven in Fig. 4 sind berechnet unter Hinzunahme des nach Fig. 3 ermittelten Ionenradius und zeigen wie dort gute Übereinstimmung mit den gemessenen Punkten. Fig. 4 zeigt außerdem noch diejenigen Anfangstangenten gestrichelt, wie man sie erhält für den Grenzfall $a=0$. Sämtliche dieser gestrichelten Tangenten liegen über den zugehörigen korrigierten. Die Anfangstangente der untern Kurve (in $MgSO_4$), die bei der Berechnung mit dem passenden Ionenradius nach abwärts weist, würde aber im Grenzfall $a=0$ nach aufwärts zeigen und in einzelnen Fällen steigt sie mehr als 90° steiler nach oben, als im korrigierten Fall.

Formel 19 zeigt außerdem, daß auch im korrigierten Fall und dann wenn die Salze gemeinschaftliche Ionen haben, die Anfangstangente trotzdem steigen kann, also etwas, das nach der Nernstschen Theorie ganz ausgeschlossen ist. Nach Gleichung (19) und (20) ist dieses der Fall, wenn

$$\frac{\Gamma\cdot\Sigma''-\nu'}{(\nu_1+\nu_2)-\Gamma\cdot\Sigma} > 0,$$

d. h. in den meisten Fällen, sobald die Anfangslöslichkeit des Salzes wie auch seine Wertigkeit und die Wertigkeit des beeinflussenden Salzes hinreichend groß ist[1]. So tritt also bei Zusatz eines Salzes mit einem gleichen Ion von Anfang an eine Erhöhung der Löslichkeit ein. Schon lange sind viele solcher Fälle bekannt, wurden aber immer auf Komplexbildung zurückgeführt. Die vorliegende Theorie zeigt, daß auch diese Fälle zu den normalen gehören können. Fig. 5 und 6 zeigen hierfür die Beispiele[2] $Ba(OH)_2$ in $Ba(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ in $Ba(OH)_2$ und $TlCl_2SO_4$ in $Na_2SO_4$. Hier wie in allen Figuren sind die Konzentrationen in Millimol pro Liter angegeben.

1) Der Gang der Berechnung sei zuerst am Beispiel $Ca\,SO_4$ in $(NH_4)_2SO_4$ erläutert. Da diese Salze das 2. Ion gemeinschaftlich haben, gelten hierfür Gleichung (15) und (16''). Macht man darin die Substitution

$$y=\frac{\gamma'}{\gamma'^0}, \qquad x=\frac{\gamma}{\gamma'^0}$$

so erhält man

$$\lg\left[y^{\nu_1}\left(y+\frac{\nu_2'}{\nu_2}x\right)^{\nu_2}\right] - B\Sigma\sqrt{\gamma'^0\Sigma}\left|\frac{\sqrt{y+\frac{\Sigma''}{\Sigma}x}}{1+Ca\sqrt{y+\frac{\Sigma''}{\Sigma}x}\sqrt{\gamma'^0\Sigma}} - \frac{1}{1+Ca\sqrt{\gamma'^0\Sigma}}\right| \qquad (\alpha)$$

Ersetzt man darin $x$ und $y$ durch $\xi$ und $\eta$ nach folgenden Gleichungen

$$y+\frac{\Sigma''}{\Sigma}x=\xi^2 \qquad (\beta)$$

$$y+\frac{\nu_2'}{\nu_2}x=\eta^{\frac{1}{\nu_2}}$$

so ergibt sich für $(\alpha)$

$$\lg[y^{\nu_1}\cdot\eta] = B\Sigma\sqrt{\gamma'^0\Sigma}\left|\frac{1}{\xi}-\frac{1}{1+Ca\sqrt{\gamma'^0\Sigma}\cdot\xi}\right| \qquad (\gamma)$$

Drückt man $\eta$ nach den Gleichungen $(\beta)$ durch $y$ und $\xi$ aus, und bezeichnet zur Abkürzung die geschweifte Klammer rechts mit $f(\xi)$, so lautet $(\gamma)$ schließlich

$$\lg\left[y^{\nu_1}\left(y\left[1-\frac{\nu_2'\Sigma''}{\nu_2\Sigma'}\right]+\frac{\nu_2'\Sigma''}{\nu_2\Sigma'}\right)^{\nu_2}\right] = B\cdot\Sigma\sqrt{\gamma'^0\Sigma}\cdot f(\xi) \qquad (\delta)$$

Gibt man jetzt $\xi$ beliebige Werte 0—5), so liefert $(\delta)$ das zugehörige $y$ und nach der ersten Gleichung von $(\beta)$ auch das zu diesem $y$ gehörige $x$, d. h. zusammengehörige Werte von $\gamma$ und $\gamma'$. In unserem Fall ist zu setzen $\Sigma=8$, $\Sigma''=6$, $\nu_1=\nu_2=1$, $\nu_1'=2$, $\nu_2'=1$ und $(\delta)$ lautet dann

$$\lg\left[\left(-\frac{1}{3}y+\frac{4}{3}\xi^2\right)y\right] = B\cdot 8\sqrt{8\gamma'^0}\cdot f(\xi),$$

in welchem Falle zur $y$-Bestimmung nur eine quadratische Gleichung zu lösen ist.

Dasselbe gilt für das Beispiel $Ca\,SO_4$ in $Ca\,Cl_2$. Da diese Salze das 1. Ion gemeinsam haben, gelten hierfür Gleichungen (15) und (16'), welche nach der Substitution

$$y=\frac{\gamma}{\gamma'^0}, \qquad x=\frac{\gamma'}{\gamma'^0}$$

übergeht in

$$\lg\left[\left(y+\frac{\nu_1'}{\nu_1}x\right)^{\nu_1}y^{\nu_2}\right] = B\Sigma\sqrt{\gamma'^0\Sigma}\left|\frac{\sqrt{y+\frac{\Sigma''}{\Sigma}x}}{1+Ca\sqrt{\gamma'^0\Sigma}\sqrt{y+\frac{\Sigma''}{\Sigma}x}} - \frac{1}{1+Ca\sqrt{\gamma'^0\Sigma}}\right| \qquad (\varepsilon)$$

Und nach Einführung von $\xi$ und $\eta$ gemäß

$$y+\frac{\Sigma''}{\Sigma}x=\xi^2$$

$$y+\frac{\nu_1'}{\nu_1}x=\eta^{\frac{1}{\nu_1}}$$

erhält man wie im vorigen Fall für $(\varepsilon)$

$$\lg\left[\left(y\left[1-\frac{\nu_1'\Sigma''}{\nu_1\Sigma'}\right]+\frac{\nu_1'\Sigma}{\nu_1\Sigma'}\xi^2\right)^{\nu_1}y^{\nu_2}\right] = B\Sigma\sqrt{\gamma'^0\Sigma}\,f(\xi).$$

In diesem Fall ist zu setzen $\Sigma=8$, $\Sigma''=6$, $\nu_1=\nu_2=1$, $\nu_1'=1$, $\nu_2'=2$ und $f(\xi)$ rechts hat einen andern Wert, da das $Ca$ nicht dasselbe ist wie im vorigen Beispiel.

1) Die Formel ist ein Spezialfall der von Debye, Chem. Weekbl. loc. cit. angegebenen Beziehung.

2) Parson u. Perkins, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1383, 1910. Noyes u. Bray, Journ. Am. Chem. Soc. **33**, 1043, 1911.

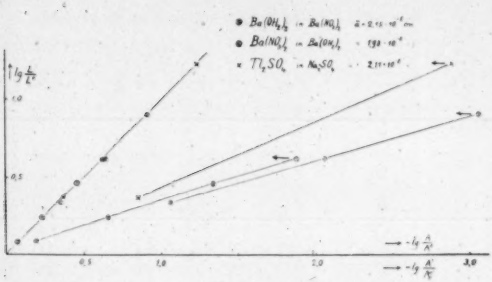


Fig. 5.

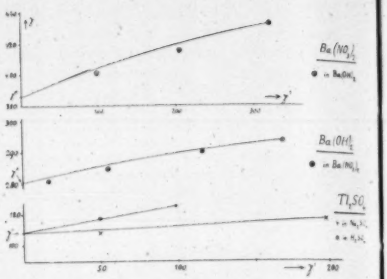


Fig. 6.

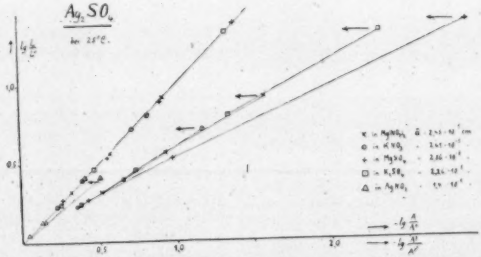


Fig. 7.

In gleicher Weise wie $CaSO_4$ sind noch Vertreter anderer Salztypen berechnet worden, wovon auszugsweise noch ein 1-2-wertiges Salz $Ag_2SO_4$ (Fig. 7, 8) und ein 1-1-wertiges Salz $TlCl$ (Fig. 9, 10), worüber seit längerer Zeit eine große Anzahl Messungen von verschiedenen Beobachtern vorliegen[1]). Während bei $Ag_2SO_4$ noch $a$ von der Größe $1{,}5 - 3 \cdot 10^{-8}$ cm zur Korrektur erforderlich sind, zeigt sich bei $TlCl$ in Fig. 9 die merkwürdige Erscheinung, daß schon im unkorrigierten Diagramm ($-\lg \frac{A'}{A^0}$ als Abszisse) die Punkte teilweise auf der Mittellinie liegen oder sogar darüber, statt darunter. Für diese darüber liegenden Punkte wäre demnach ein negativer Ionenradius nötig, um sie mit dem Gesetz (15) in Einklang zu bringen. Immerhin sind, wie die Figur zeigt, die hierzu nötigen negativen $a$ sehr klein.

Das scheint darauf zu weisen, daß in unserer Theorie etwas noch nicht berücksichtigt ist, was wahrscheinlich im Zusammenhang steht mit der Hydratation entsprechend der bis jetzt nur in qualitativer Form veröffentlichten Ausführungen von Debye. Schon bei der Gefrierpunktserniedrigung hat sich übrigens gezeigt, daß für gewisse Salze (z. B. $CsNO_3$) sehr kleine, aber immerhin noch positive $a$ zur Korrektur nötig waren. Es möge hier die Bemerkung genügen, daß durch die Größe $a$ gleichzeitig alle Kräfte zwischen den Ionen gemessen werden sollen, welche außer der rein Coulombschen elektrostatischen Anziehung oder Abstoßung vorhanden sind. Man kann demnach leicht Fälle vorhersehen, bei denen die experimentell ermittelten $a$ unerwartete Werte annehmen können.

Endlich sei noch aus der schönen Serie der Löslichkeitsbestimmungen an Metallammoniaken von Brönsted[1]) auszugsweise zwei Beispiele angeführt, worunter wieder ein 1-1-wertiges Salz, das aber jetzt kein negatives $a$ zur Korrektur bedarf. Dies sind

$$[Co(NH_3)_4Cl_2]CNS$$

bei Gegenwart von

$$KCl,\ KOOCH \text{ und } MgSO_4$$

und

$$[Co(NH_3)_4C_2O_4]_3[C_2(CNS)_6]$$

bei Gegenwart von

$$NaCl,\ MgCl_2 \text{ und } MgSO_4$$

dargestellt in den Fig. 11, 12, 13 und 14.

1) Harkins, loc. cit.

1) Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2266, 1921.

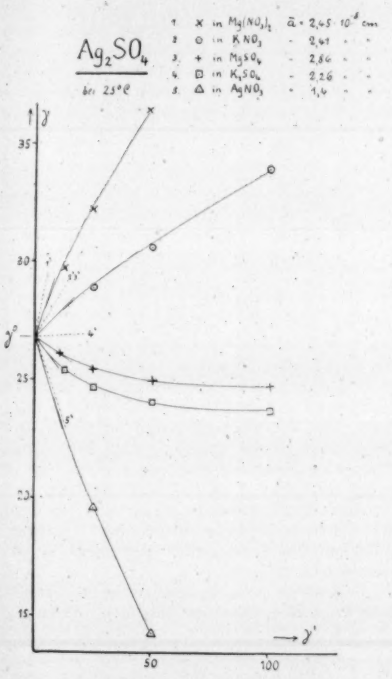



Fig. 8.

§ 5. Zum Schlusse sollen noch die Ergebnisse verglichen werden mit denen von G. N. Lewis[1]). Dieser Autor hat seine Ergebnisse formuliert in der Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten, welche folgendermaßen lautet:

Man kann jeder Ionensorte einen Aktivitätskoeffizienten derart beilegen, daß dieser nur eine Funktion der totalen Ionenstärke ist („ionic strength") und nicht mehr von den einzelnen Ionenkonzentrationen abhängt.

Sind in einer Lösung pro cm³ vorhanden

$$n_i = 6{,}06 \cdot 10^{20} \cdot \gamma_i \quad (i = 1 \ldots s)$$

($\gamma_i$ in Mol/Liter)

Ionen der Sorten $1 \ldots s$, und tragen diese die Ladungen

$$z_1 \varepsilon_1 \ldots\ldots z_s \varepsilon,$$

so definiert man die Ionenstärke $J$ der Lösung durch den Ausdruck

$$J = \tfrac{1}{2} \sum_1^s \gamma_i z_i^2.$$

1) Vgl. auch die Ausführungen P. Debye, Phys. Zeitschr., **25**, 97, 1924.

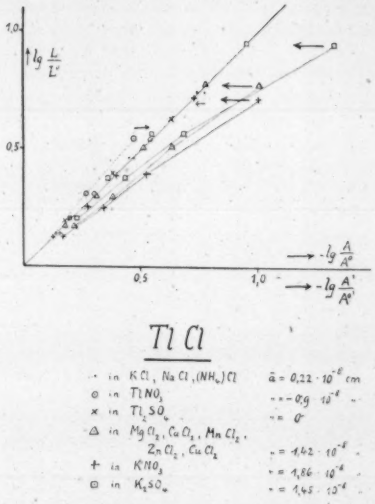



Fig. 9.

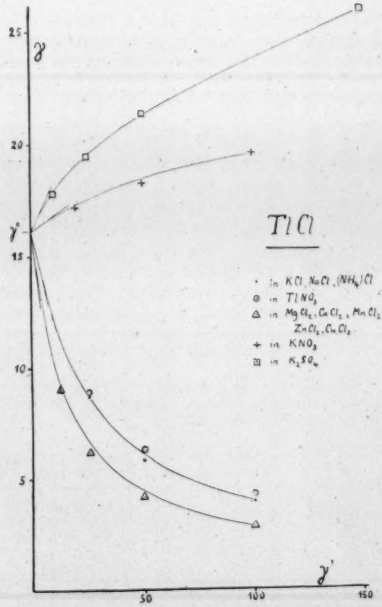



Fig. 10.

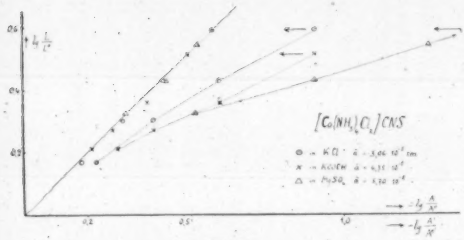



Fig. 11.

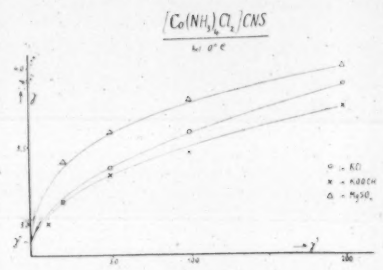



Fig. 12.

Sind nur zwei Salze gelöst wie in unseren Beispielen, so ist

$$f = \tfrac{1}{2}(\gamma \Sigma + \gamma' \Sigma').$$

In § 3 (Gleichungen (12) und (12′) sahen wir, daß auch theoretisch $f_i$ eine Funktion von $J$ allein ist. Im Grenzfalle punktförmiger Ionen ist $f_i$ direkt proportional $\sqrt{J}$, indessen sehen wir, daß dieses Grenzgesetz auch für kleine Konzentrationen manchmal nur ungenau gilt und die Abweichung davon ist quantitativ gefaßt worden in einer Größe, die wir als mittleren Ionenradius $a$ ansprechen konnten. Für größere Konzentrationen ist der Gang mit $\sqrt{J}$ nie genau erfüllt, da die individuellen Ionenradien einen zu großen Einfluß ausüben und hier die Funktion theoretisch nicht mehr proportional geht, sondern proportional mit

$$\frac{\sqrt{J}}{1 + \text{const}\sqrt{J}}.$$

Lewis bemerkt, daß seine Hypothese um so besser erfüllt ist, je kleiner die Totalkonzentration der Lösung ist. In der Grenze soll sie streng gültig sein. Weiter hat er aus den experimentellen Ergebnissen geschlossen, daß die Potenz von $J$ in der Darstellung für $f_i$ nahe gleich $\frac{1}{2}$ sein sollte, während die Theorie eben jene Potenz $\frac{1}{2}$ genau verlangt. Im übrigen gilt die Lewissche Hypothese vielfach noch mit guter Annäherung für Konzentrationen, bei denen der Nenner nicht mehr gleich 1 gesetzt werden darf. Die Theorie ergibt, daß sie dann allerdings nicht mehr genau gültig sein kann. Praktisch schwanken aber die $a$-Werte oft so wenig um den mittleren Wert, daß die verschiedensten Salze ähnlich genug sind, um auch bei höheren Konzentrationen die ungefähre Gültigkeit der Lewisschen Hypothese zu gewährleisten.

In unseren Kurven kommen diese Verhältnisse folgendermaßen zum Ausdruck. In Fig. 15 ist $\lg \frac{A}{A^0}$ aufgetragen als Funktion von $2J$ für $CaSO_4$ ($\gamma^0 = 0{,}01530$ Mol pro Liter) bei Gegenwart derselben Salze wie in Fig. 3 und 4.

Nach der Anmerkung aus S. 151 kann sie auch aufgefaßt werden als eine Darstellung für den Logarithmen des Aktivitätskoeffizienten des Bodenkörpers, letzteren in einem willkürlichen durch die Anfangslöslichkeit gegebenen Maß gemessen. Man sieht erstens, daß die Werte einer ohne Korrektion mit Rücksicht auf $a$ berechneten Kurve (in der Figur ------ gezeichnet)

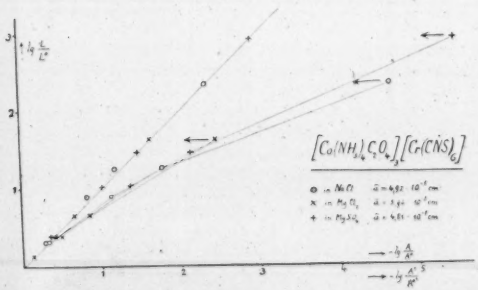



Fig. 13.

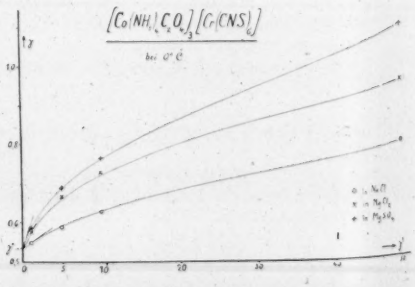



Fig. 14.

wirklich mit abnehmender Konzentration zustreben, Das bedeutet also die Annäherung an das $\sqrt{\ }$ Gesetz bei abnehmender Konzentration. Auffällig ist aber weiter, wie auch für größere Konzentrationen die Beobachtungspunkte sich um eine mittlere Kurve gruppieren, welche sich unter Annahme eines geeigneten $a$-Wertes sehr gut durch die theoretische Formel darstellen läßt. In dieser Annäherung an eine mittlere Kurve hat man die ungefähre Erfüllung der Hypothese von Lewis zu erblicken. Die Ab-

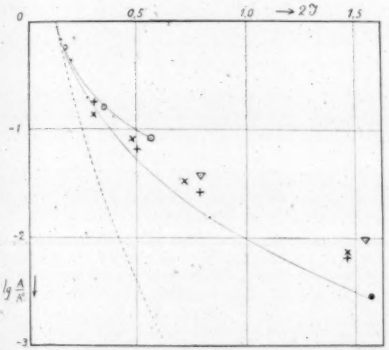



Fig. 15.

weichungen von ihr entsprechen dagegen der Tatsache, daß, der theoretischen Forderung gemäß, die verschiedenen Salze eigentlich auch durch verschiedene $a$-Werte gekennzeichnet werden müssen. Man bemerkt übrigens wie unempfindlich die jetzige Darstellung ist bezüglich Variationen von $a$ verglichen mit den im vorhergehenden bevorzugten Darstellungen der direkten Löslichkeitsverhältnisse.

Fig. 16 zeigt die Verhältnisse bei zwei äußerst schwer löslichen Metallammoniaken (dieselben wie in Fig. 11—14).

$[Co(NH_3)_4Cl_2]CNS$, 1-1-wertig,
$\gamma^0 = 0{,}00289$ Mol/Liter.

$[Co(NH_3)_4C_2O_4]_3[Cr(CNS)_6]$, 1-3-wertig,
$\gamma^0 = 0{,}000532$ Mol/Liter.

Hier variieren die $a$-Werte so wenig, daß die Beobachtungspunkte sich gut auf einer Kurve ordnen, welche der kleinen Anfangskonzentration

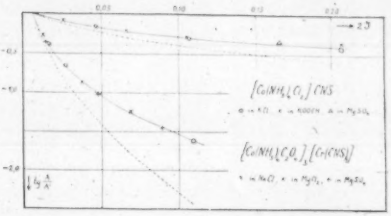



Fig. 16.

entsprechend überdies ein gutes Anschmiegen an die Grenzbeziehung (gestrichelte Kurve) zeigt.

Zusammenfassung. Von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte ausgehend wird gezeigt, daß die Löslichkeitserhöhungen und -erniedrigungen der Salze bei Zusatz anderer Salze qualitativ rein auf die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen zurückgeführt werden können. Auch die quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann in guter Weise hergestellt werden unter Zuhilfenahme eines mittleren Ionendurchmessers, dessen Wert den Berechnungen angepaßt wird und meistens die erwartete Größenordnung hat. Entsprechend seinem Charakter als Korrektionsglied zeigt dieser Ionendurchmesser indessen gelegentlich einige Besonderheiten, auf die Seite 156 näher eingegangen wurde. Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse werden verglichen mit einer Hypothese von G. N. Lewis über die unabhängige Aktivität der Ionen. Es wird gezeigt, wie die Gültigkeit dieser Hypothese aus der Theorie folgt und welcher Sinn den experimentell feststellbaren Abweichungen bei höheren Konzentrationen zukommt.

Herrn Prof. Dr. P. Debye bin ich für Anregung und freundliche Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Zürich, Phys. Inst. der E. T. H.

(Eingegangen 10. März 1924.)

## Bemerkung über die Anregung der Wasserstoffspektren durch Elektronenstoß.

Von R. Seeliger und M. Wendt.

R. W. Wood hat kürzlich neuartige und überaus interessante Erscheinungen beschrieben[1]), die in wasserstoffgefüllten Entladungsröhren auftreten und mit der Dissoziation der Wasserstoffmoleküle zusammenhängen. Nach der von Wood gegebenen Erklärung handelt es sich dabei im wesentlichen um die Tatsache, daß einerseits der Wasserstoff durch die Entladung sehr weitgehend dissoziiert wird, daß aber andererseits die Rückbildung des atomistischen zu molekularem Wasserstoff an der Oberfläche fester Körper begünstigt wird und daß solche katalytisch wirkende Oberflächen schon durch Spuren von Verunreinigungen „vergiftet" werden können. Es sind dies ohne Zweifel Erkenntnisse von einschneidender Bedeutung für das Verständnis vieler bisher rätselhafter Beobachtungen an Gasentladungen[2]), zugleich aber auch Effekte, die allgemein bei Anregungsversuchen und beim Studium der Intensitätsverhältnisse in den Wasserstoffspektren eine Rolle spielen können und bei atomstatistischen Überlegungen bisher nicht genügend beachtet worden zu sein scheinen. Bei allen Untersuchungen über das Intensitätsverhältnis der Balmerlinien zum Viellinienspektrum und bei allen Intensitätsangaben über diese Spektren sind nach den Ergebnissen von Wood, Gehrcke u. a. Dinge von Bedeutung, denen man vordem nicht die notwendige Beachtung geschenkt hat. Die im folgenden mitgeteilten Versuche sollen, ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, den Zweck haben, darauf hinzuweisen.

Regt man Wasserstoff durch eine Glimmentladung zum Leuchten an, so sind die Anregungsbedingungen nicht scharf definiert und im einzelnen noch wenig bekannt. Man hat es stets mit einem Gemisch von Elektronen der verschiedensten Geschwindigkeiten, unter Umständen auch mit merklichen Mengen positiver Ionen (langsamer Kanalstrahlen) zu tun und kann nicht übersehen, wie sich insbesondere die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ändert bei Änderung der Entladungsbedingungen, z. B. bei Verunreinigung des Wasserstoffs durch elektronegative Fremdgase. Wir haben deshalb den Wasserstoff in der üblichen Weise durch einen Elektronenstrahl von bekannter homogener Geschwindigkeit in einem feldfreien Raum zum Leuchten angeregt. Dazu benutzten wir Versuchsröhren von der in Fig 1. gezeichneten

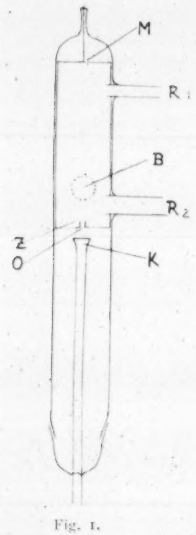



Fig. 1.

Form. Die Elektronen wurden erzeugt an einer Glühkathode mit Oxydbelag $K$ und durch eine Öffnung $O$ von etwa 2 mm Durchmesser in das Innere eines geschlossenen Metallgehäuses $M$ hineingeschossen, das zugleich als Anode diente und bei einigen Versuchen aus Messing, bei anderen aus dünner allseitig dicht an der Glaswand anliegender Kupferfolie bestand. Die Öffnung $O$ war, um den Durchtritt von Kraftlinien möglichst zu unterbinden, durch ein Metallröhrchen $z$ und bei einigen der Versuche noch durch ein feines Platindrahtnetz geschützt. Ein Beobachtungsfenster $B$ in dem Gehäuse $M$ erlaubte die Lichtemission im Innern von $M$ in der üblichen Weise spektrographisch zu untersuchen; der Abstand $K$—$B$ betrug etwa 2 cm. Der Wasserstoff wurde durch eine Kapilare bei $R_1$ dauernd zugeführt und durch $R_2$ dauernd mit der Diffusionspumpe abgepumpt. Benutzt wurde teils Wasserstoff aus einem Kippschen Apparat, teils elektrolytisch hergestelltes Gas, in beiden Fällen über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei einigen Versuchen wurde der Wasserstoff durch Diffusion durch glühendes Palladium aus einer Wasserstofflamme gezogen und dem Versuchsrohr direkt zugeführt. Der Gasdruck wurde bei allen Versuchen auf etwa 0,005 mm $Hg$ eingestellt, die Spannung zwischen Kathode und Anode war stets 220 Volt. Die Expositionszeiten betrugen $^1/_2$—2 Stunden. Die Platten (Hauff Extrarapid) wurden stets in

1) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 538, 1922; Proc. Roy. Soc. **102**, 1, 1922.

2) R. Seeliger, Zeitschr. f. Phys. 15, 27, 1923.

genau gleicher Weise in Rodinal entwickelt und dann mit einem Hartmannschen Mikrophotometer ausgemessen. Zwischen dem Beobachtungsraum und der Pumpe bzw. dem Mc Leod lag ein Kühlsack in Kohlensäureschnee-Alkoholgemisch. Die Spektren enthielten neben den Linien des Wasserstoffs nur die stärksten Stickstoffbanden schwach angedeutet, mitunter eben noch wahrnehmbar. Gründliche Entgasung der Kathode und Durchspülen der Apparatur mit dem zu untersuchenden Wasserstoff gingen jeder Aufnahme voraus und nahmen stets etwa 1 Tag in Anspruch; die Aufnahmen selbst wurden dann meist in Serien von je etwa 6 auf derselben Platte vorgenommen.

Da bei allen Aufnahmen also stets dieselben wohldefinierten Anregungsbedingungen vorlagen, sollte man erwarten, daß auch die Intensitätsverteilung innerhalb des gesamten Wasserstoffspektrums innerhalb gewisser durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler gegebenen Grenzen dieselbe ist. Um dies zu prüfen, bestimmten wir die Intensitätsverhältnisse $H_\beta : H_\gamma$, $H_\beta : 4634$ und $H_\gamma : 4634$ (4634 ist die stärkste Linie des Viellinienspektrums, die neben den Balmerlinien $H_\alpha$ bis $H_\delta$ auf allen Aufnahmen bemerkenswerterweise allein in merklicher Intensität zu sehen war). Da die Expositionszeiten stets so gewählt waren, daß alle Schwärzungen im normalen Bereich lagen, konnten als Maß für diese Intensitätsverhältnisse mit einer hier genügenden Genauigkeit die entsprechenden Schwärzungsdifferenzen dienen, wie sie aus der mikrophotometrischen Durchmessung unmittelbar zu entnehmen waren. Aus der Bearbeitung von insgesamt 54 Aufnahmen ergab sich nun das folgende überraschende Resultat: Zeichnet man die Verteilungskurven für die Schwärzungsdifferenzen $H_\beta - H_\gamma$ und $H_\beta$ (bzw. $H_\gamma$) $- 4634$, so erhält man den in Fig. 2 angegebenen Verlauf, also prinzipiell verschiedene Formen. Die Intensitätsverteilung innerhalb der Balmerserie zeigt ein statistisches Verhalten, wie man es erwarten sollte für den Fall, daß sie nur bestimmt ist durch bei allen Versuchen konstante Anregungsbedingungen und außerdem durch unregelmäßige, etwa dem Gaußschen Fehlergesetz folgende Meßfehler. Als solche kommen in Betracht kleine Schwankungen der Spannung, der Empfindlichkeit der photographischen Platte und Beobachtungsfehler beim Photometrieren. Die Intensitätsverteilung zwischen Balmerserie und Viellinienspektrum hingegen hängt offenbar noch ab von anderen Faktoren, deren Konstanz durch Konstanthalten der Elektronengeschwindigkeit allein nicht gegeben ist.

Als solche können zweierlei in Betracht

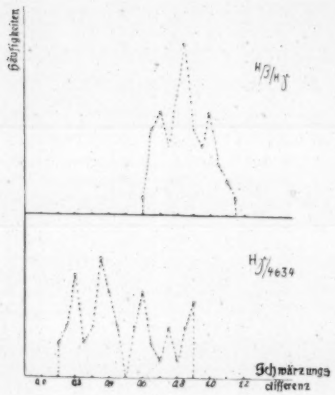



Fig. 2.

kommen: Schwankungen des Druckes und der Temperatur der Glühkathode müssen sich äußern in einer Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes zwischen Molekülen und Atomen und damit natürlich des Intensitätsverhältnisses Molekülspektrum zu Atomspektrum. Quantitativ lassen sich hier allerdings kaum nähere Angaben machen, da der Beobachtungsraum von der Glühkathode ziemlich abgeschlossen ist und stets neues Gas zuströmt, so daß von einem Gleichgewichtszustand nicht wohl die Rede sein kann. Zu bemerken ist aber, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturen der Glühkathode (ca. 1300° abs., entsprechend heller Rotglut) nach der von Isnardi[1]) mitgeteilten Gleichung für den Dissoziationsgrad sich Werte ergeben, die weit unter 1 Proz. liegen. Wichtiger scheinen uns deshalb andere Faktoren zu sein, auf welche die bereits genannten Versuche von Wood und frühere Intensitätsmessungen von Holtsmark[2]) hinweisen. Letzterer hatte gefunden, daß die Intensitätsverteilung innerhalb der Balmerserie nicht abhängt von verunreinigenden Beimischungen, während Wood gerade für das Intensitätsverhältnis Balmerserie : Viellinien eine starke Abhängigkeit beobachtete. Diese Befunde legen jedenfalls den Schluß nahe, daß auch in unseren Versuchen für die genannte Verschiedenheit der beiden Verteilungskurven Verunreinigungen verantwortlich zu machen sind. Im Sinne der eingangs erwähnten Woodschen Hypothese würden sie so wirken, daß sie durch eine Vergiftung der den Beobachtungsraum umschließenden Metall-

1) F. Isnardi, Zeitschr. f. Elektrochem. **21**, 405, 1915.
2) F. Holtsmark, Ann. d. Phys. **55**, 245, 1918.

oberflächen eine Anreicherung von Atomen ermöglichen. Da wir im Gegensatz zu den Verhältnissen in Entladungsröhren konstante Geschwindigkeit der anregenden Elektronen haben und da es sich bei den hier gegebenen Versuchsbedingungen stets nur um geringe Mengen von Verunreinigungen handeln kann, würde durch unsere Versuche die Deutung von Wood eine starke Stütze erhalten. Versuche mit absichtlich verunreinigtem Wasserstoff zeigten nun, daß insbesondere $H_2O$ und $HCl$ in dem Sinn einer Zurückdrängung des Viellinienspektrums wirkten, und zwar nicht nur, wenn diese Dämpfe dem Wasserstoff unmittelbar beigemischt wurden, sondern auch, wenn sie überhaupt einmal in der Apparatur vorhanden waren und dann weiterhin mit trockenem reinen Wasserstoff gearbeitet wurde. Es half dann nur ein vollkommener Neuaufbau der ganzen Apparatur, um eine solche Nachwirkung zu zerstören. Als Beispiele mögen die folgenden Serien für die Schwärzungsdifferenzen dienen:

Getrockneter Wasserstoff.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_\beta$ | 4634 | 0,03 | 0,00 | 0,06 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,04 |
| $H_\gamma$ | 4634 | 0,33 | 0,14 | 0,11 | 0,33 | 0,34 | 0,34 | 0,19 | 0,20 | 0,24 |

Feuchter Wasserstoff.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_\beta$ | 4634 | 0,62 | 0,57 | 0,58 | 0,57 |
| $H_\gamma$ | 4634 | 1,06 | 1,03 | 0,78 | 0,84 |

Reiner Wasserstoff; vorher Salzsäuredampf in der Apparatur.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_\beta$ | 4634 | 0,28 | 0,50 | 0,68 | 0,45 | 0,14 | 0,22 | 0,63 | 0,19 | 0,62 | 0,53 |
| $H_\gamma$ | 4634 | 0,42 | 0,70 | 0,78 | 0,61 | 0,21 | 0,39 | 0,80 | 0,35 | 0,85 | 0,70 |

Wie nebenbei bemerkt sei, konnten wir einen gleichen Effekt bei Zumischung von Quecksilberdampf oder Stickstoff nicht feststellen, einen schwachen Effekt vielleicht für Schwefelwasserstoff.

Es lag nun natürlich nahe, auch reine Wasserstoffverbindungen in derselben Weise zu untersuchen. In $H_2O$ erhielten wir, wie bereits an anderer Stelle erwähnt war, das Viellinienspektrum überhaupt nicht, auch nicht bei Überexposition der Balmerlinien. Auch bei Versuchen mit einem Apparat, der dem in früheren Arbeiten benutzten nachgebildet war und in einem Gegenfeld eine Abbremsung der Elektronengeschwindigkeit bis zum Wert Null ermöglicht, ergab sich das vollständige Fehlen der Viellinien bei allen Geschwindigkeiten; der leuchtende Strahl endet hier vor seinem Umkehrpunkt mit der Emission der Balmerlinien. In $HCl$ fanden wir zwar eine deutliche Schwächung der Viellinien, die jedoch nicht wesentlich über die durch spurenweisen Zusatz von $HCl$ zu reinem Wasserstoff bewirkte hinausging, in $NH_3$, $CH_4$ und $C_2H_2$ hingegen überhaupt keinen mit Sicherheit festzustellenden Effekt. Die Erklärung dafür dürfte wohl die sein, daß die starke thermische Dissoziation an der Glühkathode bei $NH_3$, $CH_4$ und $C_2H_2$ durch die Zuströmung von frischem Gas nicht kompensiert werden kann. Bei $HCl$ kommt dazu noch eine thermische Reaktion mit dem Erdalkalioxyd der Glühkathode, so daß hier unseres Erachtens nur der Woodsche Vergiftungseffekt übrig bleibt. Nach einigen orientierenden Versuchen scheint uns eine Trennung des Beobachtungsraumes von der Glühkathode nach der Methode von Pauli[1]) aussichtsreich zu sein. Im Zusammenhang mit dem vorhergehenden sind diese Versuche insofern von einiger Bedeutung, als sie zeigen, daß die Dissoziationsprodukte der erstgenannten drei Verbindungen den Woodschen Effekt jedenfalls nicht in merklichem Maß hervorbringen.

Zusammenfassung.

Es wurde Wasserstoff durch Elektronen von konstanter Geschwindigkeit zum Leuchten angeregt und aus den Ergebnissen einer mikrophotometrischen Bearbeitung von 54 Aufnahmen eine Verteilungskurve für das Intensitätsverhältnis der Balmerlinien $H_\beta : H_\gamma$ und für das dieser Balmerlinien zu der Bandenlinie 4634 gezeichnet. Die Verteilungskurven haben prinzipiell verschiedene Form und zeigen, daß neben der Elektronengeschwindigkeit für das Verhältnis Balmerserie : Viellinien noch andere Faktoren von Einfluß sind. Als solche kommen die von Wood angenommene katalytische Wirkung der Gefäßwände und deren Vergiftung in Betracht, welche den Dissoziationsgrad des Wasserstoffs beeinflussen.

1) W. E. Pauli, Physik. Zeitschr. **21**, 11, 1920.

(Eingegangen 3. März 1924.)

## Das Maxwell-Boltzmannnsche Geschwindigkeits- und Energieverteilungsgesetz in der Relativitätstheorie.

Von Erich Kretschmann.

Die der Relativitätstheorie gemäße Form der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung ist für die Moleküle eines idealen Gases von F. Jüttner[1]) abgeleitet worden, und zwar in bekannter Weise als die Verteilung, deren auf Grund des Liouvilleschen Satzes bestimmte Wahrscheinlichkeit die größtmögliche ist. Vom Verf.[2]) wurde demgegenüber gezeigt, daß der

1) Ferencz Jüttner, Ann. d. Phys. (4) **34**, 856—882, 1911.

2) Physik. Zeitschr. **21**, 484—487, 1920.

Liouvillesche Satz in der Mechanik der Relativitätstheorie keineswegs so allgemein gilt wie in der klassischen Mechanik.

Die folgende kurze Ableitung des Geschwindigkeits- und Energieverteilungsgesetzes der Relativitätstheorie, die sich im wesentlichen ohne weiteres auch in der klassischen Mechanik durchführen läßt, benutzt kein Wahrscheinlichkeitsmaß des Zustands, sondern bestimmt die gesuchte Verteilung als die einzige in allen Punkten eines Kraftfeldes, zugleich stationäre[1]). Die Wirkung wechselseitiger Kräfte zwischen den bewegten Massen ist zugelassen, doch werden zunächst die Kräfte als unabhängig von der Geschwindigkeit und ein Potential als vorhanden angenommen. In das Verteilungsgesetz geht dieses gerade so ein wie in der klassischen statistischen Mechanik. Eine Übertragung des so gewonnenen Ergebnisses auf Kräfte, die gemäß der Relativitätstheorie von der Geschwindigkeit abhängen, ist zwar nicht im allgemeinen, aber wenigstens in dem wichtigen Falle eines elektromagnetischen Kraftfeldes möglich. Als — allerdings nicht allein — ausschlaggebend erweist es sich dabei, daß gerade ein solches Kraftfeld (bei Wirkung auf einzelne Ladungen) den Liouvilleschen Satz erfüllt.

Eine feste Anzahl gleicher Massenpunkte bewege sich ungeordnet in einem Kraftfelde, das makroskopisch stationär, aber im übrigen irgendwie von Ort und Zeit abhängig sein möge. Das Feld soll auch die von den bewegten Massen aufeinander ausgeübten Kräfte umfassen, so daß im allgemeinen für jede Masse die auf sie (von außen) wirkende Kraft eine besondere Orts- und Zeitfunktion ist. Als Zustandsveränderliche wähle ich für die Massen $m$ außer den kartesischen Raumkoordinaten $x, y, z$ mit Jüttner[2]) die Komponenten

$$\xi = \frac{v_x}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \quad \eta = \frac{v_y}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \quad \zeta = \frac{v_z}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \tag{1}$$

($v$ = Geschwindigkeit von $m$, $c$ = Lichtgeschwindigkeit)

des nach der Relativitätstheorie bestimmten Impulses $\mathfrak{u}$ ($\xi, \eta, \zeta$) der Masseneinheit. Dann ist die auf eine Masse $m$ wirkende äußere Kraft

$$\mathfrak{K} = m \cdot \dot{\mathfrak{u}}$$

und hat die Komponenten:

$$\mathfrak{K}_x = m \cdot \dot{\xi}, \quad \mathfrak{K}_y = m \cdot \dot{\eta}, \quad \mathfrak{K}_z = m \cdot \dot{\zeta}. \tag{2}$$

[1]) Der benutzte Gedankengang kann als Verallgemeinerung der Überlegungen von P. Ehrenfest, Zeitschr. f. Phys. **17**, 421—422, 1923 aufgefaßt werden.

[2]) Ferencz Jüttner, Ann. d. Phys. **34**, 857, 1911.

Aus dem Kraftfelde denke ich mir einen kleinen räumlichen Bereich $dV$ ausgeschnitten, innerhalb dessen sich die von außen her erzeugte Kraft $\mathfrak{K}$ und, wenn vorhanden, auch ihr Potential $U$ nicht merklich ändern und der nie mehr als eine der Massen $m$ zugleich enthält. Diesen Bereich wieder betrachte ich nur während der Zeitabschnitte $\delta t_h$ ($h = 1, 2, 3 \ldots$), während deren Kraft und Potential in ihm nahezu die gleichen sind wie in einem beliebig gewählten Anfangsaugenblicke $t$ (in $\delta t_1$). Bei der vorausgesetzten Stationarität des Kraftfeldes müssen solche Zeitabschnitte immer wieder vorkommen. Indem man aus der Gesamtheit aller $\delta t_h$ nach Zufall eine hinreichend große Anzahl $M$ von Augenblicken herausgreift und die in ihnen in $dV$ angetroffenen Massen $m$ zählt und ihre Geschwindigkeiten feststellt, erhält man, obwohl gleichzeitig nie mehr als eine Masse in $dV$ ist, eine bestimmte mittlere Anzahl $n dV$, Raumdichte $n$ und Geschwindigkeits- oder besser Impulsverteilung der während der $\delta t_h$ in $dV$ befindlichen Massen. Im Bereiche $d\omega$ des $\xi, \eta, \zeta$-Raumes werde so der Bruchteil

$$f(\xi, \eta, \zeta) \cdot d\omega$$

der gezählten Massen festgestellt, wobei $f$ durch

$$\int f d\omega = 1 \tag{3}$$

geeicht ist und das Integral über das ganze $\xi, \eta, \zeta$-Gebiet zu erstrecken ist.

Es werde nun vorausgesetzt, daß $n$ nur von $x, y, z$ und $t$ abhängt und $f$ nur von $\xi, \eta, \zeta$ oder $v_x, v_y, v_z$, aber nicht von $x, y, z$ oder $t$, so daß dieselbe Impulsverteilung in allen Punkten des Kraftfeldes und zu allen Zeiten besteht. Dann lassen sich $n$ und $f$ für Kraftfelder sehr allgemeiner Art aus der bloßen Tatsache bestimmen, daß für beliebige Orte, Zeiten und Geschwindigkeiten die in den $M$-Zählungen in $dV$ und $d\omega$ gezählten

$$M \cdot n \cdot dV \cdot f \cdot d\omega$$

Massen $m$ bei gleichmäßiger Verschiebung aller $M$-Zählungszeitpunkte um dieselbe Zeitstrecke, nur in andere (benachbarte) Bereiche $dV'$, $d\omega'$ übergehen, während ihre angegebene Anzahl dieselbe bleibt. Es gilt also, da die Zählungszahl $M$ sich bei der gekennzeichneten Verschiebung nicht ändert, identisch in $x, y, z, t$ und $\xi, \eta, \zeta$:

$$\frac{d}{dt}(n \cdot f \cdot d\omega \cdot dV) \equiv 0$$

oder auch:

$$0 \equiv \frac{d \ln n}{dt} + \frac{d \ln f}{dt} + \frac{1}{d\omega}\frac{d\,d\omega}{dt} + \frac{1}{dV}\frac{dV}{dt}. \tag{4}$$

Das letzte Glied verschwindet:

$$\frac{1}{dV}\frac{dV}{dt} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \tag{5}$$

weil $v_x$, $v_y$, $v_z$ nur von den unabhängigen Veränderlichen $\xi$, $\eta$, $\zeta$, aber nicht von $x, y, z$ abhängen.

Entsprechend diesem ist:

$$\frac{1}{d\omega}\frac{d d\omega}{dt} = \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} + \frac{\partial \dot{\eta}}{\partial \eta} + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta}. \qquad (6)$$

So wird aus (4) nach dem über $n$ und $f$ Vorausgesetzten:

$$0 = \frac{\partial \ln n}{\partial x} v_x + \frac{\partial \ln n}{\partial y} v_y + \frac{\partial \ln n}{\partial z} \cdot v_z + \frac{\partial \ln f}{\partial \xi} \cdot \dot{\xi} + \frac{\partial \ln f}{\partial \eta} \dot{\eta} + \frac{\partial \ln f}{\partial \zeta} \cdot \dot{\zeta} + \frac{\partial \xi}{\partial \xi} + \frac{\partial \eta}{\partial \eta} + \frac{\partial \zeta}{\partial \zeta}. \qquad (7)$$

Hier ist das Glied $\partial \ln n / \partial t$ auf der rechten Seite fortgelassen. Sein Verschwinden folgt bei der oben angegebenen Bestimmungsweise von $n$ durch Mitteln über die $M$-Zählungszeitpunkte aus der Stationarität des Zustandes.

Die Kraft $\mathfrak{K}$ und mit ihr $\dot{u}$ seien zunächst als unabhängig von der Geschwindigkeit oder $\xi, \eta, \zeta$ angenommen. Dann sind die letzten drei Glieder in (7) gleich Null und es gilt:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\partial \ln n}{\partial x} v_x - \frac{\partial \ln n}{\partial y} v_y - \frac{\partial \ln n}{\partial z} v_z = \\ = \frac{\partial \ln f}{\partial \xi} \cdot \dot{\xi} + \frac{\partial \ln f}{\partial \eta} \dot{\eta} + \frac{\partial \ln f}{\partial \zeta} \cdot \dot{\zeta}. \end{aligned}\right| \qquad (8)$$

Denkt man sich die rechts stehenden Ableitungen von $\ln f$ als Funktionen von $v_x$, $v_y$, $v_z$ bestimmt und leitet die Gleichung nach $v_x$ ab, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\partial \ln n}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial v_x}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \xi}\right) \cdot \dot{\xi} + \\ + \frac{\partial}{\partial v_x}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \eta}\right) \dot{\eta} + \frac{\partial}{\partial v_x}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \zeta}\right) \cdot \dot{\zeta} \end{aligned}\right| \qquad (8a)$$

und ebenso durch Ableitung nach $v_y$ und $v_z$ die zwei entsprechenden Gleichungen. Die Gleichungen zeigen, daß der Gradient von $\ln n$, der nach Voraussetzung von $v$ oder $u$ unabhängig ist, lediglich von $\dot{u}$ oder nach (2) von $\mathfrak{K}$ abhängt, und zwar linear.

Vorausgesetzt, daß weder $\dot{\xi}$ noch $\dot{\eta}$ noch $\dot{\zeta}$ überall verschwindet, müssen alle Koeffizienten dieser Größen, die ich

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v_x}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \xi}\right) = -b_{11} m, \\ \frac{\partial}{\partial v_x}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \eta}\right) = -b_{12} m, \\ \frac{\partial}{\partial v_y}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \xi}\right) = -b_{21} m \text{ usw.} \end{aligned}\right| \qquad (9)$$

schreibe, konstant sein, und die Integration nach $v_x$, $v_y$, $v_z$ ergibt:

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{\partial \ln f}{\partial \xi} = -b_{11} v_x - b_{21} v_y - b_{31} v_z \text{ usw.}$$

oder nach (1):

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{\partial \ln f}{\partial \xi} = -(b_{11}\xi + b_{21}\eta + b_{31}\zeta)/\sqrt{1 + u^2/c^2} \text{ usw.}$$
$$(u^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

Integrationskonstanten können hier wegen (8) nicht hinzukommen.

Aus den Integrabilitätsbedingungen dieser Gleichungen:

$$\frac{\partial^2 \ln f}{\partial \eta \partial \zeta} \quad \frac{\partial^2 \ln f}{\partial \zeta \partial \eta} \text{ usw.}$$

oder:

$$b_{13} \cdot \xi\eta - b_{23}(c^2 + \xi^2 + \zeta^2) + b_{33}\eta\zeta \quad b_{12}\xi\zeta + \\ + b_{22}\eta\zeta - b_{32}(c^2 + \xi^2 + \eta^2) \text{ usw.,}$$

folgt:

$$\left.\begin{aligned} b_{hk} = 0 \text{ für } h \neq k \ (h, k = 1, 2, 3) \\ \text{und} \\ b_{11} = b_{22} = b_{33} = b. \end{aligned}\right| \qquad (10)$$

Somit ist einfach:

$$\frac{\partial \ln n}{\partial \xi} = b \cdot m \cdot \xi \text{ usw.} \qquad (11)$$

und

$$\frac{\partial \ln f}{\partial \xi} = -b \cdot m \cdot v_x \text{ usw.} \qquad (12a)$$

oder nach (1):

$$\frac{\partial \ln f}{\partial \xi} = -\frac{\partial}{\partial \xi}\left(b \cdot mc^2 \cdot \sqrt{1 + \frac{u^2}{c^2}}\right) \text{ usw.} \qquad (12b)$$

Daß Gl. (8a) die einfache Form (11) haben müsse, woraus dann (12a, b) folgt, hätte man auch unmittelbar aus Symmetriegründen schließen können[1]), die indessen wohl kaum als unbedingt zwingend erschienen wären. Die oben durchgeführte Ableitung von (11) aus (8a) versagt, wenn man gemäß der klassischen Mechanik den Impuls $u$ ($\xi$, $\eta$, $\zeta$) der Masseneinheit gleich der Geschwindigkeit $v$ setzt. In diesem Falle erhält man offensichtlich statt (10) nur $b_{hk} = b_{kh}$.

Die Gleichungen (11) verlangen, daß die Kraft $\mathfrak{K} = m \cdot \dot{u}$ das Potential:

$$U = -\frac{1}{b} \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \qquad (n_0 = \text{const})$$

habe. Das gibt:

$$n = n_0 \cdot e^{-b \cdot U}. \qquad (13)$$

Die Integration von (12) ergibt:

$$\ln f = -bmc^2 \sqrt{1 + \frac{u^2}{c^2}} + \text{const}$$

1) Etwa daraus, daß in die Beziehung zwischen den Vektoren $\nabla \ln n$ und $\dot{u}$ nur ein Skalar (die Temperatur) aber kein Tensor eingehen könne.

oder:

$$f = a \cdot e^{-b\,m c^2 \sqrt{1+u^2/c^2}} \qquad (14)$$

Die Konstante $a$ ist durch $b$ nach (3) bestimmt und $b$ selbst durch die mittlere kinetische Energie $\bar{\varepsilon}$ der Massen $m$:

$$\bar{\varepsilon} = \int m c^2 \cdot \sqrt{1 + u^2/c^2} \cdot f \cdot d\omega - m c^2$$

(nach (1) ist $\sqrt{1 + \frac{u^2}{c^2}} = 1 \Big/ \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$)

und zwar gilt, solange man $v^2$ gegen $c^2$ vernachlässigen darf, $b = 3/2\,\bar{\varepsilon}$, unabhängig von $m$ [1]).

Der Ausdruck (13) für die mittlere Dichte $n$ der bewegten Massen ist der aus der klassischen statistischen Mechanik bekannte, und die Geschwindigkeitsverteilung (14) stimmt überein mit der von F. Jüttner, l. c. angegebenen relativitätstheoretischen Verallgemeinerung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung.

Beide Ausdrücke gelten aber, wie jetzt noch gezeigt werden soll, nicht nur unter der bisherigen Voraussetzung, daß die Kraft $\mathfrak{K}$ von der Geschwindigkeit unabhängig sei und ein Potential besitze, was im Sinne der Relativitätstheorie als Ausnahme zu betrachten ist, sondern außerdem noch in dem wichtigen Fall, daß $\mathfrak{K}$ in gleicher Weise von der Geschwindigkeit abhängt, wie die Kraft eines elektromagnetischen Feldes auf bewegte Ladungen.

Denkt man sich nämlich jede der Massen $m$ mit der Ladung $e$ versehen und setzt:

$$\mathfrak{K} = e\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[v\mathfrak{B}]\right), \qquad (15)$$

wobei $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ am Orte jeder Ladung das äußere, von allen andern Ladungen erzeugte Feld darstellen, so erfüllt der elektrische Teil $\mathfrak{E}$ von $\mathfrak{K}$ für sich die gemachten Voraussetzungen wegen der Wirbelfreiheit von $\mathfrak{E}$. Es ist daher zum Beweise des Behaupteten nur zu zeigen, daß der magnetische Teil von $\mathfrak{K}$ in der Gleichung (7), aus der alles Weitere folgt, keinen von Null verschiedenen Beitrag liefert, wenn man für $\ln n$ und $\ln f$ die abgeleiteten Ausdrücke einsetzt und unter $U$ das Potential der elektrischen Kraft $e \cdot \mathfrak{E}$ versteht. Ein solcher Beitrag entsteht aus dem magnetischen Teile von $\dot{u}\,(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$:

$$\dot{u}_m = \eta\,[v\mathfrak{B}] \qquad \left(\eta = \frac{e}{m \cdot c}\right) \qquad (16)$$

nur in den sechs letzten Gliedern von (7). Für die ersten drei von diesen ist er nach (12a) gleich:

$$b \cdot m \cdot (v_x \dot{x}_m + v_y \dot{y}_m + v_z \dot{z}_m) = 0 \text{ wegen } \dot{u}_m \perp v \qquad (17)$$

und für die letzten drei nach (16) gleich:

$$\frac{\partial \dot{x}_m}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}_m}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}_m}{\partial z} = \eta\left(\mathfrak{B}_z \frac{\partial v_y}{\partial x} - \mathfrak{B}_y \frac{\partial v_z}{\partial x} + \mathfrak{B}_x \frac{\partial v_z}{\partial y} - \mathfrak{B}_z \frac{\partial v_x}{\partial y} + \mathfrak{B}_y \frac{\partial v_x}{\partial z} - \mathfrak{B}_x \frac{\partial v_y}{\partial z}\right).$$

Aus (1) folgt:

$$v_x = x / \sqrt{1 + u^2/c^2} \text{ usw.}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{x \cdot y}{c^2 \cdot (1 + u^2/c^2)^{3/2}} = \frac{\partial v_y}{\partial x} \text{ usw.}$$

Demnach ist auch:

$$\frac{\partial \dot{x}_m}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}_m}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}_m}{\partial z} = 0. \qquad (18)$$

Das abgeleitete Energie- und Impulsverteilungsgesetz (13) und (14) gilt also auch im elektromagnetischen Kraftfelde mit dem Potentiale $U$ von $e \cdot \mathfrak{E}$ dank dem Umstande, daß der von der Geschwindigkeit abhängige Teil der elektromagnetischen Kraft die Gleichungen (17) und (18) erfüllt. Die erste von diesen Gleichungen gilt, weil die magnetische Kraft keine Arbeit leistet, die zweite, Gleichung (18), spricht nach (6) und (5) nichts anderes als den Liouvilleschen Satz aus. Durch die strenge Erfüllung dieses Satzes, auf den sich bekanntlich zurzeit jede Bestimmung einer Zustandswahrscheinlichkeit a priori gründet, nimmt der Ausdruck (15) der elektromagnetischen Kraft eine wichtige Ausnahmestellung unter den nach der Relativitätstheorie mathematisch möglichen Kraftausdrücken ein [1]).

Wollte man noch zeigen, daß und wie unter den in Betracht gezogenen Kraftwirkungen die gefundene stationäre Energie- und Impulsverteilung aus jeder andern allmählich entsteht, so müßte man erst eine ausreichende Verallgemeinerung des bekannten Stoßzahlansatzes [2]) der kinetischen Gastheorie aufstellen. Einen Satz dieser Art brauchte man auch zum Beweise, daß zwei Scharen von verschieden großen Massen bei ungeordneter Wechselwirkung ihren stationären Zustand erst bei Gleichheit ihrer mittleren kinetischen Energien oder genauer ihrer Konstanten $b = 1/kT$ (nach Jüttner, l. c.) erreichen, sofern man nicht einfach mittels des Liouvilleschen Satzes den stationären Zustand als den a priori wahrscheinlichsten bestimmt.

1) Ferencz Jüttner, l. c.

1) Verf. diese Zeitschr. **21**, 484—487, 1920.

2) P. u. T. Ehrenfest, Enz. Math. Wiss. IV. Nr. 32, 3b.

Königsberg i. Pr., 12. März 1924.

(Eingegangen 15. März 1924.)

## Vakuumuntersuchungen.

Von Werner Buchloh.

Auf Anregung von Herrn Prof. Lilienfeld, der annahm, daß es für die Praxis wichtig sei, den wirklichen Unterschied der rotierenden $Hg$-Pumpe und der Diffusionspumpe festzustellen, habe ich durch elektrische relative Hochvakuummessung die durch die beiden Pumpen erzeugten Höchstvakua miteinander verglichen. Zur Messung wurde ein 3-Elektrodenrohr gebaut mit Glühkathode, Gitter und Anode aus Wolfram.

Die pro Elektron erzeugten Ionen bilden ein Maß für den Druck, da sie unter gegebenen Bedingungen proportional mit dem Druck sind. Wenn $i_a$ der Ionenstrom, $i_g$ der Elektronenstrom, $K$ eine empirische Konstante, die noch von Anoden- und Gitterspannung abhängig ist, $d$ der Abstand zwischen Glühdraht und Anode ist, so gilt nach Möller (Elektronenröhren, Vieweg Verlag) die Formel

$$p = \frac{K i_a}{d\, i_g}.$$

Die Formel gilt, wenn zwischen Kathode und Gitter der Elektronenstrom fließt und von der jenseits des Gitters gelegenen Anode der Ionenstrom fließt. Diese Schaltung, die ebenfalls bei Möller angegeben ist, wurde verwendet.

Bei diesem Verfahren muß man vor allem darauf bedacht sein, daß man nicht bei einer der beiden Vergleichsmessungen in den Sättigungsbereich des Ionenstromes kommt, da dessen Sättigungspotential bei höheren Drucken kleinere Werte annimmt. Wie Dushman und Found (Phys. Rev. **17**, 11, 1921) fanden, muß weiterhin bei den Messungen der Elektronenstrom und die Spannung konstant bleiben.

Es wurde ein Druckverhältnis der beiden Pumpen 1/185 erreicht. Theoretisch soll die Diffusionspumpe beliebig weit reichen, tatsächlich dürfte die Grenze des Hochvakuums hauptsächlich durch die Behandlung des Rezipienten auf Hochvakuum bestimmt sein (Erhitzen aller Glas- und Metallteile, Ausfriermittel, Trocknung usw.).

Lilienfeld hielt weiterhin die Frage für erörterungswert, ob nicht Kalium als Absorptionsmittel im Hochvakuum geeignet sei. Es wurde jedoch festgestellt, daß Kalium keine merklichen Absorptionserscheinungen im Hochvakuum zeigt; auch nicht, wenn das Kalium auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wird.

Sodann wurde untersucht, welche Änderung des Vakuums bei Ersatz der flüssigen Luft durch die Kohlensäure-Kältemischung eintritt. Die Verschlechterung des Vakuums war annähernd 5000fach und es war gleichgültig, ob man von der ersten zur zweiten Kühlart überging oder umgekehrt.

Zum Schluß wurde die von Kaufmann und Serowy angegebene Methode der absoluten Hochvakuummessung (Zeitschr. f. Physik **5**, 319, 1921) mittels eines zylindrischen Elektrodenrohres mit einem Mc Leod verglichen. Es zeigte sich annähernde Übereinstimmung der Messung in einem Druckbereich von $10^{-3}$ mm $Hg$. Es wurde der Proportionalitätsfaktor $K$ der obigen Formel mit Hilfe eines Mc Leods bestimmt und der absolute Wert des Druckes, der mit der Diffusionspumpe erreicht wurde, mit $p = 1{,}2\ 10^{-7}$ mm $Hg$ gefunden. Die rotierende $Hg$-Pumpe erreichte nur ein Vakuum von $p = 2{,}25\ 10^{-5}$ mm $Hg$.

(Eingegangen 13. März 1924.)

## Über die Existenz quasi-ergodischer Systeme.

Von E. Fermi.

Herr W. Urbanski hat in dieser Zeitschr. **25**, 47, 1924 eine Kritik meines Beweises der Existenz quasi-ergodischer Systeme[1]) veröffentlicht. Es werden nämlich zwei Punkte kritisiert:

1. Daß für die $S$-Fläche meines Beweises Regularitätseigenschaften angenommen werden, die nicht erfüllt sein können.

2. Daß aus meinem Beweise zwar die Existenz einer quasi-ergodischen Bahnkurve, nicht aber die von mehreren, hergeleitet werden kann.

Zum ersten Punkte möchte ich bemerken, daß die Kritik von Herrn Urbanski gewiß prinzipiell richtig ist. Die Schwierigkeit, daß die $S$-Fläche nicht regulär sein kann, ist von mir selbst in der Fußnote zu S. 265 meines Beweises bemerkt worden; ich möchte nur bemerken, daß die Schwierigkeit vielleicht nicht so groß ist, wie es Herrn Urbanski scheint. In der Tat ist es aus meinem Beweise leicht zu ersehen, daß die Funktion $\Phi(x, y, \mu)$ nur als Funktion von $\mu$ analytisch zu sein braucht; und daher werden die Eigenschaften der $S$-Fläche viel weniger eingeschränkt, als wenn $\Phi$ als Funktion sämtlicher Variabeln analytisch sein müßte.

Zu dem zweiten Punkte möchte ich bemerken, daß ich nur folgendes bewiesen zu haben gedenke: wenn $\sigma$ und $\sigma^*$ zwei beliebig kleine, auf einem zusammenhängenden Stück von $E$ liegende Gebiete sind, gibt es immer mindestens eine Bahn des Systems, die durch beide Gebiete hindurchgeht. Dabei ist es notwendig, daß beide Gebiete endlich sind. Wenn in der Tat eines der beiden Gebiete, z. B. $\sigma^*$

1) Fermi, Physik. Zeitschr. **24**, 261, 1923.

punktförmig wäre, so könnte es wohl geschehen, daß es auf einer periodischen Bahn läge. Und in diesem Falle würde nur diese geschlossene Bahn durch diesen Punkt gehen.

Als quasi-ergodisches System wird also bei meinem Beweise ein System gemeint, für das es Bahnen gibt, die beliebig nah an zwei beliebige Punkte einer zusammenhängenden Energiefläche herankommen, und nicht, wie es, wenn ich recht verstanden habe, Herr Urbanski meint, ein System, dessen sämtliche Bahnen die Energiefläche dicht erfüllen.

Ich vermute sogar, daß es überhaupt keine Systeme gibt, die quasi-ergodisch in diesem letzten Sinne sind. Solche Systeme würden z. B. keine periodischen Bahnen enthalten können, weil diese gewiß eine Ausnahme bilden würden.

Rom, 3. März 1924.

(Eingegangen 7. März 1924.)

# BESPRECHUNGEN.

**M. Möller, Kraftarten und Bewegungsformen. Die äußeren Bewegungen mit einführender Aufgabensammlung.** 8°. VIII u. 148 S. m. 72 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1922.

Zunächst werden die Grundbegriffe der Bewegungslehre ausführlich erörtert, wobei besonders die Wichtigkeit des Impulsbegriffes hervorgehoben wird. In zahlreichen Beispielen aus den verschiedensten Gebieten wird dann das Rechnen mit diesen Begriffen gezeigt. Erfreulich ist die starke Betonung der Anschauung und die Beschränkung auf verhältnismäßig einfache mathematische Hilfsmittel. Für den Anfänger liegt darin allerdings auch eine Gefahr, indem er bei etwas verwickelteren Vorgängen leicht wesentliche Gesichtspunkte übersieht. A. Betz.

**M. Born, Die Relativitätstheorie Einsteins.** III. verbesserte Auflage. 267 S. mit 135 Textabbildungen. Berlin, Jul. Springer. 1922.

Ein bedeutender Physiker äußerte sich einmal dahin, es sei lächerlich, daß heutzutage Leute Einstein verstehen wollten, die nie etwas von Newton gehört hätten. Mit diesem Urteil ist aber weniger dem für die Relativitätstheorie interessierten Laien, als vielmehr den Autoren von unzählig vielen populären Büchern über Relativität das Urteil gesprochen, welche gleich mit der Tür ins Haus fallen und die Theorie zu entwickeln suchen, ohne die natürlichen Voraussetzungen begründet zu haben. Dem Laien, wenigstens dem Mittelschulbildung besitzenden, ist nun Born in seinem Buche in weitem Maße gerecht geworden, indem er alle physikalischen Tatsachen und Theorien, die in engem Zusammenhang mit Relativität stehen, geschichtlich und sachlich systematisch entwickelt. Dadurch gelingt es ihm, dem Leser die Notlage der theoretischen Physik in der Zeit vor 1905 nachleben zu lassen und ihm so das Verständnis für die neue Theorie zu erleichtern. Aber nicht nur dies; dank der bewußt ausgesprochenen und glücklich durchgeführten Tendenz, die Entwicklung der exakten Naturwissenschaften unter dem Gesichtspunkt der Befreiung ihres Stoffes von Subjektiven darzustellen, in welcher Entwicklung die Relativität als ein natürlicher Schlußpunkt erscheint, wird das Buch zum künstlerisch vollendeten Ganzen.

Das Buch ist eingeteilt in 7 Kapitel: 1. Geometrie und Kosmologie, 2. das Grundgesetz der klassischen Mechanik, 3. das Newtonsche Weltsystem, 4. die Grundgesetze der Optik, 5. die Grundgesetze der Elektrodynamik, 6. das spezielle Einsteinsche Relativitätsprinzip, 7. die allgemeine Relativitätstheorie Einsteins. Als höchstes mathematisches Hilfsmittel sind lineare Gleichungen verwendet, und auch diese nur in den notwendigsten Fällen, wo die anschauliche Herleitung unübersichtlich oder nicht exakt würde. Sonst ist von Figuren und graphischen Darstellungen ausgiebiger Gebrauch gemacht.

Die erste Auflage ist 1920, die dritte 1922 erschienen. Diese rasche Aufeinanderfolge beweist, in welchem Maße das Buch vorhandenen Bedürfnissen entspricht. F. Zwicky.

**A. Einstein, Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie.** Zweite Auflage. Braunschweig, Friedr. Vieweg. 1923. 70 S. Mit 4 Abb. Gz. M. 2.50.

Unveränderter Abdruck der ersten Auflage (vgl. Besprechung in dieser Zeitschr. **24**, 142, 1923). Thirring.

**E. Study, Einleitung in die Theorie der Invarianten linearer Transformationen auf Grund der Vektorenrechnung.** Gr. 8°. 268 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1923. Gz. M. 8.50, geb. M. 10.—.

Das Buch will eine Einführung in die symbolische Methode der Invariantentheorie bieten — die weitergehende abstrakt-arithmetische Entwicklung wird nur in ein paar Zitaten gestreift —, mit dem ausgesprochenen Zweck, die Überlegenheit dieser Methode über die in der Vektor- und Tensorrechnung übliche klar vor Augen zu führen; allerdings fehlen Beispiele aus der Physik in diesem ersten Teil vollständig. Die symbolische Methode bezieht sich nur auf Tensoralgebra, nicht auf Tensoranalysis; invariantentheoretische Probleme der letzteren lassen sich aber bekanntlich durch Hinzunahme des Prozesses der kovarianten Ableitung immer auf algebraische Probleme in erweiterten Systemen zurückführen. Der Vorteil der symbolischen Methode findet seinen prägnantesten Ausdruck in den beiden Fundamentalsätzen (§ 2, 12 und 13), die für orthogonale Invarianten vollständig, für projektive wenigstens zum Teil auf den Verfasser zurückgehen. Danach liefert die symbolische Methode ein Verfahren zur Bildung sämtlicher Invarianten — außer Determinantenbildung aus symbolischen und unsymbolischen Vektoren handelt es sich nur um den „Verjüngungsprozeß" —, und weiter ein Verfahren zur Berechnung

sämtlicher zwischen diesen Invarianten bestehenden Identitäten, ohne daß man aus dem Gebiet des Invarianten hinauszugehen hätte. Es sind hier also seit fünfzig und fünfundzwanzig Jahren Probleme gelöst, die bei den üblichen Rechenmethoden noch kaum gestellt waren. Allerdings — um mit den Worten der Vorrede zu sprechen — es bedarf dazu natürlich einer Charaktereigenschaft, die heutzutage schon recht selten geworden ist, der Geduld. Ob der Physiker diese Geduld der Symbolik gegenüber aufbringen wird? Hoffen wir das Beste! E. Noether.

**W. Birkemeier, Über den Bildungswert der Mathematik.** (Wissenschaft und Hypothese Bd. XXV.) kl. 8°. VI u. 191 S. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1923.

Das Buch ist aus der Schule E. Sprangers hervorgegangen. Es behandelt die Grundfragen der Bildung im Anschluß an die Wertkategorien dieses Philosophen und Pädagogen. Das Wesen wissenschaftlicher Erkenntnis und besonders des mathematischen Erkennens wird eingehend untersucht, und auf dieser Grundlage wird der Bildungswert der Mathematik betrachtet, ihr (formaler und materialer) intellektueller, ihr technisch-ökonomischer und ihr (in Darstellung der vielleicht etwas kurz weggekommener) ästhetischer Bildungswert.

Das Buch behandelt die Fragen sehr tiefgehend vom Standpunkt der philosophisch eingestellten Pädagogik. Beziehungen zur physikalischen Wissenschaft werden mehrfach aufgezeigt, der gestellten Aufgabe entsprechend aber nur kurz behandelt. F. Hund.

**E. Study, Die realistische Weltansicht und die Lehre vom Raume. Geometrie, Anschauung und Erfahrung.** (Die Wissenschaft Bd. 54), 8°. XII u. 83 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1922.

Die Schrift beginnt mit einer Erklärung des Begriffes Hypothese. „Hypothesen sind begründete Vermutungen," von denen man verlangt, daß entweder sie selbst geprüft werden können oder doch mindestens eine ihrer Folgerungen und im zweiten Falle außerdem, daß alle ihre Folgerungen, die geprüft werden können, Bestätigungen in der Erfahrung finden." Hypothesen sind also nicht mit Fiktionen zu verwechseln und sind nach Lotze und Vaihinger Annahmen, „die man mit dem vollständigen Bewußtsein ihrer Unmöglichkeit macht". Ob aber ein Satz Hypothese oder Fiktion ist, hängt von dem erkennenden Subjekt ab. Daher sind Fiktionen, Hypothesen und Tatsachen Relativbegriffe, und es ist auch möglich, daß ein und derselbe Begriff im Laufe der Entwicklung Tatsache, Hypothese und Fiktion wird.

Zu den Hypothesen gehört nun auch die realistische Hypothese von der Existenz der Außenwelt, „daß die Gesetzlichkeit unserer Wahrnehmungswelt unvollständig bleiben muß, nicht im logischen Zusammenhang gebracht werden kann, wenn wir voraussetzen, daß es sich dabei nur um Vorgänge in unserem Bewußtsein handelt." Die Außenweltshypothese behauptet ferner, „daß unsere Wahrnehmungen nur zustande kommen durch das Zusammentreffen des Subjekts mit etwas anderem, das nicht Wahrnehmung ist, das wir Ding nennen".

Aber während für den naiven Realisten die Dinge Tatsachen sind, gelten sie dem kritischen Realisten als Hypothesen; dem Immanentsphilosophen gelten sie aber als Illusion. Ganz freilich kann dieser sich nicht von der Annahme der Außenwelt frei machen, er muß sie beibehalten, wenn er sie auch als Hypothese bewertet.

Aber für ihn ergibt sich eine Reihe von Fragen, die der Realist nicht kennt; z. B. „Woher rührt diese die Brauchbarkeit aller andern Fiktionen weit überragende Brauchbarkeit dieser besonderen Fiktionen, der Fiktionen von Dingen, der Fiktion des Ichs und einer Außenwelt?"

Gegen die Unterscheidung von Hypothesen und Fiktionen konnte nun freilich geltend gemacht werden, daß diese Unterschiede nur fließend seien, da alle Naturgesetze auf Übereinkommen beruhen. Diesem Konventionalismus tritt der Verfasser entgegen. Er scheint ihm allzu sehr auf die mathematische Physik zugeschnitten zu sein, aber auch in der Physik lassen sich sehr wohl Hypothesen finden, die keine konventionellen Bestandteile besitzen. (Man könnte z. B. den Energiesatz vom konventionellen Standpunkt auffassen wollen; aber es ist zu beachten, daß schon in der Aussage, es werde sich immer die ihm entsprechende Form aufrecht erhalten lassen eine inhaltliche Behauptung enthalten ist.) Im allgemeinen ist der Verfasser der Ansicht, daß eine Theorie desto schlechter ist, je mehr konventionelle Bestandteile sie enthält.

Es folgt eine Polemik gegen den Fiktionalismus. Die Ansicht Vaihingers, daß in der Mathematik widerspruchsvolle Begriffe mit Erfolg verwandt werden, wird als nur für eine frühere Entwicklungsstufe der Mathematik und nicht für die moderne zutreffend erklärt.

Den Schluß des Buches bilden Betrachtungen über die Rangordnung unserer Erkenntnisse.

P. Hertz.

## Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

**Ernannt:** Der Privatdozent an der Universität Wien Professor Dr. Ernst Philippi zum ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Graz (an Stelle des nach Wien berufenen Professors Dr. Franz Faltis), der a. o. Professor an der Universität Göttingen Dr. R. Wintgen zum ord. Professor für analytische Chemie an derselben Hochschule.

**Berufen:** Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Marburg Dr. Clemens Schaefer hat einen Ruf in gleicher Eigenschaft an die Universität Freiburg i. B. (als Nachfolger von Geheimrat Dr. Franz Himstedt) abgelehnt, der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Halle Dr. Gustav Mie hat einen Ruf in gleicher Eigenschaft an die Universität Freiburg i. B. (als Nachfolger von Geheimrat Himstedt) angenommen.

**Ehrung:** Der ord. Professor der Physik an der Eidgenössischen Techn. Hochschule Zürich Dr. Peter Debye zum korrespondierenden Mitgliede der Bayrischen Akademie der Wissenschaften.

**In den Ruhestand:** Der ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Freiburg Dr. Georg Meyer.

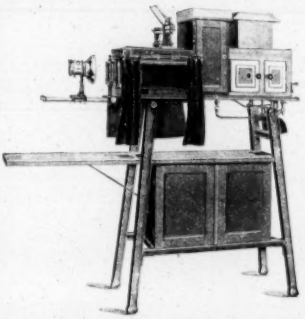
**Gestorben:** In Paris der frühere Direktor des Bureau Central de Météorologique de France Professor Dr. Alfred Angot.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. E. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

# MAX KOHL A.G. Chemnitz

Physikalische Apparate
Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel
in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Große Preise;
Turin: 2 Große Preise; Dresden: Großer Preis.



**Kohls Megadiaskop.** Projektions-Apparat für alle im Unterricht gebräuchlichen Projektionsarten, z. B. für durchfallendes Licht, für auffallendes Licht, für Mikroprojektion, Spektral-, Polarisations-Interferenzerscheinungen usw.

Prismen, Linsen, Platten
aus
Kalkspat, Flußspat, Quarz,
Steinsalz, Glas.
Gyps- und Glimmerpräparate.
*Preisliste gratis.*
**R. Halle Nachfolger,** Optisches Institut.
Berlin-Steglitz.


## Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

**Pohle, E. u. H. Jarre.** Methodik d. Röntgentiefentherapie. (Strahlentherapeutische Monographien, Bd IV.) 8°. 56 S. m. 21 Textfig. u. Einltg. v. Dr. Fr. Dessauer. Dresden-Leipzig, Theodor Steinkopff. 1923. Geh. Gz. M. 2.—.

**Poincaré, H.,** La Mécanique Nouvelle. 8°. 81 S. m. Introduction de M. Ed. Guillaume. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1924. Geh. Fr. 12.

**Prandtl, L.,** Ergebnisse d. Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen. I. Lief. Lex. 140 S. m. 91 Abb. i. Text u. 2 Tafeln, München-Berlin, R. Oldenbourg. 1923. Geh. M. 7.—.

**Prandtl, L.,** Ergebnisse d. Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen. II. Lief. Lex. 80 S. m. 101 Abb. i. Text. München-Berlin, R. Oldenbourg. Geh. M. 6—.


# G. E. Stechert & Co. in Leipzig, Hospitalstr. 10

kaufen stets gegen Bezahlung in **Dollars**

**Wissenschaftliche Zeitschriften** in vollständigen Reihen

z. B.

**Annalen der Physik — Annalen der Chemie — Mathematische Annalen — Journal für praktische Chemie — Monatshefte für Chemie — Physikalische Zeitschrift — Zeitschrift für physikalische Chemie — Meteorologische Zeitschrift — Zeitschrift für Mathematik usw.**

***Angebote mit Preisangabe erbeten.***

# Pfeiffer's

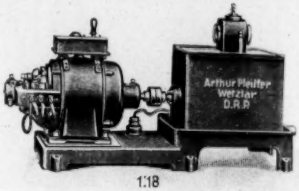
1:20

**Quecksilber-Dampfstrahlpumpe**
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

**15 Liter** bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sek.** vom Vorvakuum ab.

*Listen von Abt. H anfordern.*

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Zschr. 1922, pag. 463.



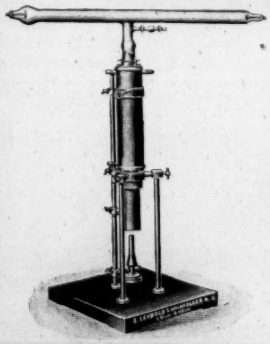

1:18

**Rotierende Öl-Luftpumpe D.R.P.**

**Hochvakuum-Pumpen,** Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 50 cbm per Stunde
**Photometer** aller Systeme
**Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.**
**Funken-Induktoren** bis 1000 mm Funkenlänge
**Doppel-Pendelgleichrichter**
**Oscillographen**

## Arthur Pfeiffer
### Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

## Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall
### nach Prof. Gaede
D.R.P. und Auslandspatente angemeldet



$^1/_{10}$ nat. Gr.

**Saugleistung: 15 Liter per Sek.**
**Vorvakuum: 20 mm**
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

## E. Leybold's Nachfolger A.-G.
**Köln a/Rhein, Brüderstr. 7**

Sonderliste auf Wunsch


Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.